

5166

Unter Mitwirkung von

herausgegeben von

in Göttingen

in Zürich.

Mit 55 Figuren im Text und 3 Tafeln.

1906.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 9. Juli 1906.

	Seite
HERMANN GROSSMANN und BERNHARD SCHÜCK, Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen. II. Mitteilung. (12. Mai 1906.)	1
HERMANN GROSSMANN und BERNHARD SCHÜCK, Über einige Äthylendiammoniumdoppelsalze. (12. Mai 1906.)	21
L. MOSER, Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Wismutsalze. (19. Mai 1906.)	33
M. DUKELSKI, Über Borate. Mit 2 Figuren im Text (26. Mai 1906.)	38
L. MARINO, Einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanadosalze und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze. (27. Mai 1906.)	49
KARL SEUBERT und J. CARSTENS, Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel I. (2. Juni 1906.)	53
WILHELM BILTZ und ERNST WILKE-DÖRFURT, Die Sulfide des Rubidiums und Cäsiums. Mit 4 Figuren im Text. (4. Juni 1906.)	67
F. DOLEZALEK und K. FINCKH, Zur Thermodynamik des heterogenen hydrolytischen Gleichgewichtes. Mit 2 Figuren im Text. (8. Juni 1906.)	82
Berichtigung	100

Heft 2.

Ausgegeben am 30. Juli 1906.

I. BELLUCCI und N. PARRAVANO, „Über eine neue Reihe isomorpher Salze“. (25. Mai 1906.)	101
I. BELLUCCI und N. PARRAVANO, Über die Konstitution einiger Plumbate. (25. Mai 1906.)	107
FR. DOERINCKEL, Über die Verbindungen des Mangans mit Silicium. XXX. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (7. Juni 1906.)	117
ROBERT S. WILLIAMS, Über Antimon-Thalliumlegierungen. XXXI. Mit 1 Figur im Text. (7. Juni 1906.)	127
G. I. PETRENKO, Über die Legierungen des Silbers mit Thallium, Wismut und Antimon. XXXII. Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel. (7. Juni 1906.)	133
RUDOLF VOGEL, Über die Legierungen des Goldes mit Wismut und Antimon. XXXIII. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (13. Juni 1906.)	145
OTTO RABE, Thalliumoxyde. II. Abhandlung. Mit 2 Figuren im Text. (19. Juni 1906.)	158
C. H. MATHEWSON, Natrium-Blei-, Natrium-Kadmium-, Natrium-Wismut- und Natrium-Antimon-Legierungen. XXXIV. Mit 4 Figuren im Text. (28. Juni 1906.)	171
EMIL BAUR, Zur Begründung der Stöchiometrie. Mit 3 Figuren im Text. (29. Juni 1906.)	199
A. GUTBIER und R. BÜNZ, Über die Peroxyde des Wismuts. Vierte Mitteilung. Die Oxydation von Wismutoxyd mit Kaliumferricyanid bei Gegenwart von Kalilauge und das sogen. „Wismuttetroxyd“. (1. Juli 1906.)	210

Heft 3.

Ausgegeben am 31. August 1906.

	Seite
W. TREITSCHKE, Über Antimon-Kadmiumlegierungen. XXXV. Mit 2 Figuren im Text. (3. Juli 1906.)	217
ALVIN J. COX, Die Chromate von Quecksilber, Wismut und Blei. Mit 3 Figuren im Text. (10. Juni 1906.)	226
H. E. BOEKE, Über das Verhalten von Baryum- und von Calciumkarbonat bei hohen Temperaturen. (15. Juni 1906.)	244
W. FEIT und K. PRZIBYLLA, Die Bestimmung des Atomgewichtes der Elemente der seltenen Erden. (30. Juli 1906.)	249
RUDOLF RUER, Über die verschiedenen Modifikationen des Bleioxyds. (19. Juli 1906.)	265
P. FARUP, Über die Einwirkungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, Kohlendioxyds und Wasserdampfes auf Kohlenstoff. Mit 3 Figuren im Text. (9. Juli 1906.)	276
ARTHUR ROSENHEIM und FELIX JACOBSON, Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf einige Metallsäureanhydride. (26. Juli 1906.)	297
R. ABEGG, Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden. (22. Juli 1906.)	309
MORITZ KOHN, Zur Kenntnis des gefällten basischen Zinkkarbonats und des gefällten Kadmiumkarbonats. (10. Juli 1906.)	315
J. HABERMANN, Notiz über das beständige Kupferhydroxyd und das basische Salz $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Brochantit). (4. Juli 1906.)	318
ARTHUR ROSENHEIM, Die Darstellung von Molybdänsäuredihydrat. Berichtigung. (26. Juli 1906.)	320

Heft 4.

Ausgegeben am 21. September 1906.

ERICH MÜLLER und FRITZ SPITZER, Über anodische Oxydbildung und Passivität. (15. Juli 1906.)	321
H. E. BOEKE, Die Mischkristalle von wasserfreiem Natrium-Sulfat, -Molybdat und -Wolframat. Mit 15 Figuren im Text. (3. Juli 1906.)	355
O. F. TOWER, Die Löslichkeit von Stickoxyd und Luft in Schwefelsäure. (29. Juni 1906.)	382
GREGORY PAUL BAXTER, Revision des Atomgewichtes vom Brom. (25. August 1906.)	389
R. ABEGG, Über die festen Polyjodide der Alkalien, ihre Stabilität und Existenzbedingungen bei 25°. Nach der Dissertation von ANNA HAMBURGER. Mit 3 Figuren im Text. (25. Juli 1906.)	403
LUDWIG RAMBERG, Über die Platosalze einiger schwefelhaltigen organischen Säuren. (31. Juli 1906.)	439
ROBERT MARC, Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur. III. Mitteilung. Mit 5 Figuren im Text. (28. Juli 1906.)	446

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 50.

Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen.

II. Mitteilung.

Von

HERMANN GROSSMANN und BERNHARD SCHÜCK.

Die Additionsverbindungen organischer Basen an anorganische Metallsalze zeigen zwar sehr verschiedene Zusammensetzung,¹ lassen sich jedoch alle dem WERNERSchen System einfügen. Wie in einer ersten Mitteilung² gezeigt werden konnte, bestehen sicher Beziehungen zwischen den Molekulargewichten der organischen Basen und dem Typus der Additionsverbindungen. Andererseits ergab sich, daß der Charakter der Base, ob stärker negativ oder nicht, eine Rolle spiele. Denn während stets nur 2 Mol. Anilin an Salze zweiwertiger Metalle addiert wurden, gelang bei den Rhodaniden speziell die Darstellung von Verbindungen mit 6 Mol. Phenylhydrazin, also einer Base mit größerem Molekulargewicht.

Ebenso beeinflusst der Säurerest wie das als Zentralatom wirkende Metall die Zusammensetzung der im festen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähigen Molekularverbindungen.

Um diese Beziehungen noch weiter zu prüfen, haben wir uns mit der Einwirkung einer zweiwertigen Base von niedrigem Molekulargewicht beschäftigt und speziell das Verhalten des Äthylen-diamins gegen Rhodanide zweiwertiger Metalle studiert. Da Äthylen-diamin 2 Koordinationsstellen besetzt, so ist 3 die Maximalzahl der angelagerten Moleküle, wie bereits die Untersuchungen von WERNER³

¹ REITZENSTEIN, *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 296 und RENZ, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 110.

² *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 361.

³ *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 201.

experimentell zeigten. Von Additionsverbindungen waren im wesentlichen Haloidsalze, Nitrate und Sulfate untersucht worden und nur eine Rhodanidverbindung, das Diäthylendiaminnickelrhodanid, das nach WERNER in 2 isomeren Modifikationen erhalten werden kann, war bisher bekannt. Wir konnten nun zeigen, daß die Rhodanidverbindungen im wesentlichen den Haloidsalzen entsprechen. Ferner ergab sich ganz allgemein die maximale Additionsfähigkeit beim Äthylendiamin als unabhängig von Metall- und Säurerest, da Nickel, Kupfer, Kobalt, Zink und Kadmiums Salze sehr leicht Verbindungen vom Grenztypus $(Me_3en)X_2$ bilden, ja diese Grenzverbindungen sind beim Zink und Kadmium die einzig existenzfähigen. Wir konnten ferner zeigen, daß auch beim zweiwertigen Kupfer wie beim Nickel 3 Reihen von Salzen existieren, welche entsprechend den 3 WERNERSchen Haupttypen, abgesehen vom Wassergehalt die Zusammensetzung $CuX_2 \cdot 1en$, $CuX_2 \cdot 2en$ und $CuX_2 \cdot 3en$ haben. Die Versuche über die Einwirkung der beiden hochmolekularen Basen α und β Naphthylamin auf Rhodanide ergaben nur beim Nickel isolierbare Additionsverbindungen von der Formel $Ni(SCN)_2 \cdot 2\alpha(\beta)C_{10}H_7NH_2$.

Experimenteller Teil.

Analytische Methoden.

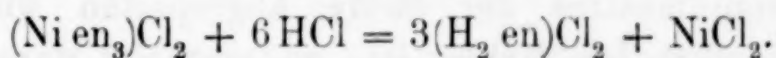
Bei den Analysen der dargestellten Körper geschah die Bestimmung der Metalle größtenteils als Sulfate. Dazu wurde der Substanz zur Beschleunigung der Oxydation der organischen Bestandteile und zur Vermeidung zu großer Verkohlungen einige Tropfen konzentrierter HNO_3 (spezifisches Gewicht 1.4) zugefügt, und dann die Substanz mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht, bis sie frei von organischen Resten war. Nach dieser Methode, die gute Resultate lieferte, wurden Mangan, Nickel, Kobalt, zum Teil auch Kadmium und Zink bestimmt, während sonst in gewöhnlicher Weise Zn, Cd, Hg und Cu als Sulfide zur Wägung gelangten. In allen Fällen konnte in den Additionsverbindungen die Stickstoffbestimmung sowie die organische Elementaranalyse vermieden werden, indem die Bestimmung des freien Äthylendiamins¹

¹ Die zu den Versuchen von de Haën bezogene 10 %ige Lösung Äthylendiamin wurde titrimetrisch mit $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 und Methylorange kontrolliert und erwies die Genauigkeit der Konzentration:

10 ccm en 13.45 ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 = 9.977 % en	} statt 10 %.
10 ccm en 13.40 ccm $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 = 9.978 % en	

und des Äthylendiamins in den Additionsverbindungen azidimetrisch ausgeführt wurde. Dieser Befund steht im Gegensatz zu der Ansicht von OSTWALD,¹ dem die Titration nicht gelang. Jedoch bei der stärkeren basischen Natur des Äthylendiamins gegenüber dem Ammoniak ist die Ausführbarkeit dieser Bestimmungsmethode leicht erklärlich und lieferte bei Benutzung von $\frac{1}{10}$ - n Schwefelsäure zur Neutralisation und Methylorange oder Lackmus als Indikator genaue Resultate, während mit Phenolphthalein als Indikator der Übergang unscharf und nur die Hälfte $\frac{1}{10}$ - n H_2SO_4 zur Neutralisation erforderlich war.

Die zweite Hydroxylgruppe in dem Äthylendiammoniumhydroxyd $\text{CH}_2\text{NH}_3\text{OH}$
 $\text{CH}_2\text{NH}_3\text{OH}$, das wir in der wässerigen Lösung des Äthylendiamins anzunehmen haben, ist demnach erheblich schwächer basisch und verhält sich etwa wie das 2. und 3. Wasserstoffatom in der Phosphorsäure. Der Vorgang bei der Titration des Äthylendiamins in den Additionsverbindungen läßt sich wohl so erklären, daß auch das komplex gebundene Äthylendiamin, welches hier wie die freie Base reagiert, einfach neutralisiert wird, so daß am Neutralisationspunkt sich das Metallsalz und eine neutrale Äthylendiammoniumverbindung in Lösung befindet, z. B.:



Die titrimetrische Bestimmung des Äthylendiamins war sogar bei gefärbten Salzen anwendbar; bei den blaugefärbten Kupfersalzen z. B. brachte der Zusatz von H_2SO_4 zuerst Farbumschlag in grün hervor; in der Nähe des Neutralisationspunktes, wo nur geringe Mengen der Komplexverbindungen vorhanden waren, wurde die Lösung gelb, so daß in genügender Verdünnung der Farbumschlag scharf erkennbar war, da die schwache hellblaue Färbung der Kupri-Ionen nicht störte.

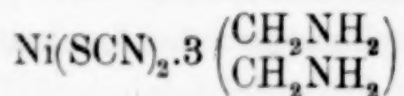
Leider ist dieses bequeme Titrationsverfahren nur auf die Additionsverbindungen von Nickel, Kupfer, Zink und Kadmiumsalzen beschränkt. Weder das an Kobalt und Platin, noch das an Säure gebundene Äthylendiamin der Äthylendiammoniumsalze läßt sich wie Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge überdestillieren und titrimetrisch bestimmen, da der Siedepunkt zu hoch liegt (116.5°) und die Destillation bei hoher Temperatur Zersetzung hervorruft.

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 33 (1886), 268.

1. Nickelverbindungen.¹

a) Rhodanide.

Triäthylendiamin-Nickelrhodanid.



Setzt man zu einer konzentrierten Lösung von Nickelrhodanid langsam, unter stetigem Umrühren die dreifach molekulare Menge Äthylendiamin, so entsteht zunächst ein blaugrüner Niederschlag, der sich bald im Überschuss des Äthylendiamins mit blauvioletter Farbe löst; und aus der schließlich rotviolett gefärbten Lösung kristallisiert das Salz nach genügender Konzentration in violetten, prismatischen Kristallen, die von der Mutterlauge getrennt und getrocknet wurden.

Schmelzpunkt 253°.

Das Salz ist ziemlich beständig und in heißem Wasser leicht, in kaltem mäßig leicht mit rotvioletter Farbe löslich. Säuren zerstören seine Komplexität, indem das Äthylendiamin in Form des Äthylendiammoniumsalzes der Säure abgespalten wird. Da das Äthylendiammonium-Ion farblos ist, so erscheint dann die Lösung nur durch die Nickelionen gefärbt. Während KOH nur in der Hitze grünes Nickelhydroxyd fällt, ist beim Ammoniak auch in der Hitze keine Fällung bemerkbar, da das Hexamminsalz eine sehr beständige Komplexverbindung ist, die nur wenig Nickelionen enthält. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Sulfid, dagegen rufen Natriumkarbonat und Natriumphosphat (Na_2HPO_4) keinen Niederschlag hervor, Ferrocyankalium gibt eine schwache Trübung, während Ferricyankalium die Lösung braun färbt, aus der nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag fällt. Cyankalium färbt die konzentrierte Lösung orangegelb; aus ihr kristallisiert beim Abkühlen das später behandelte Cyanid aus.

¹ Die Bearbeitung dieser Verbindungen ist in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte angeführt, und zwar wurden zuerst die Additionsverbindungen der Rhodanide mit Äthylendiamin beschrieben, während im Anschlusse daran noch einige Additionsprodukte mit anderen Metallsalzen behandelt wurden, da es zweckmäßig erschien, auch diese Reihen durch Darstellung der noch fehlenden Verbindungen zu ergänzen.

Berechnet: 16.2 % Ni	32.72 % SCN	50.75 % en
Gefunden: 16.7 „ Ni	32.70 „ SCN	51.12 „ en ¹

Diäthylendiamin-Nickelrhodanid.

Dieses Salz gewinnt an Interesse durch den Isomeriefall, den WERNER² bei seiner Darstellung beobachtet haben will, und zu dessen Klärung die mehrfache Darstellung und Untersuchung dieser Verbindung ausgeführt wurde. WERNER ging aus vom Diäthylendiamin-Nickelbromid, das er mit festem Kaliumrhodanid umsetzte; den entstehenden violettroten Niederschlag kristallisierte er aus Wasser um und erhielt zunächst schwerer lösliche blauviolette, sechsseitige Platten, während sich als weiteres Kristallisationsprodukt rosaviolette Nadeln abschieden. Beide wurden einzeln nochmals aus Wasser umkristallisiert und ergaben übereinstimmende Analysen. $[\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{en}] + 1\text{aq.}$ Er betrachtete diese Körper als isomer.

Zur Lösung dieser interessanten, aber wenig geklärten Frage unternahmen wir die Darstellung des Körpers auf zwei Wegen. Durch direkte Einwirkung des Äthylendiamins auf Nickelrhodanid und durch Umsetzung mittels KCNS aus den entsprechenden Nickelsulfat- und Nickelchloridsalzen.

1. Direkter Weg.

Die grüne Farbe der konzentrierten Nickelrhodanidlösung nahm auf Zusatz der molekularen Menge Äthylendiamin eine blauviolette Farbe an, und aus ihr kristallisierten nach Konzentration teils nebeneinander, teils nacheinander beim Abkühlen blaue und rosaviolette Kristalle. Sie wurden mechanisch getrennt und zeigten beide den Schmelzpunkt 220°. Nur die blauen Kristalle waren der kristallographischen Messung zugänglich, die Herr A. H. WESTERGÖRD auf Veranlassung von Herrn Dr. H. STEINMETZ im Münchener

¹ Bei der Angabe der gefundenen Werte ist stets das Mittel aus den Einzelbestimmungen angegeben worden. Die Metallbestimmung geschah als Sulfat in der vorher angegebenen Weise durch Abrauchen mit H_2SO_4 ; die Äthylendiamin-Analyse titrimetrisch mit H_2SO_4 (Titer 0.989 $\frac{1}{10}$ n.) und Methylorange als Indikator in allen Additionsverbindungen. Die Rhodanbestimmung wurde ebenfalls titrimetrisch ausgeführt, indem man die Lösung der Substanz mit Ferrisalz versetzte und $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 zufließen liefs. In allen Fällen, wo dies nicht möglich war, geschah sie durch Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und Bestimmung desselben als BaSO_4 . Vergl. auch B. SCHÜCK, Inauguraldissertation, Münster 1906.

² Z. anorg. Chem. 21 (1899), 231.

mineralogischen Institut von Prof. von GROTH ausführte, wofür wir unseren besten Dank auch an dieser Stelle aussprechen wollen.

Monoklin: $a:b:c = 1.2371:1:1.8304$.

$$\beta = 94^{\circ} 14'.$$

Beobachtete Formen: $a \{100\}$, $c \{001\}$, $r' \{\bar{1}01\}$, $g \{301\}$, $o \{111\}$, $o' \{\bar{1}\bar{1}1\}$, $x \{121\}$, $y \{\bar{2}25\}$, und einige andere positive Hemipyramiden mit komplizierten Indices.

Dünntafelig nach der Basis. Als zeitliche Begrenzung treten die Flächen $(1\bar{2}1)$, (121) und $(\bar{1}00)$ mit sehr schmalem $(\bar{1}01)$ auf, wodurch die Kristalle einen pseudotrigonalen Habitus erhalten. Die Pyramiden mit komplizierteren Indices sind klein und matt.

Beobachtet:	Berechnet:
$(100):(001) = 85^{\circ} 46'$	—
$(001):(\bar{1}01) = 59^{\circ} 02'$	$58^{\circ} 53'$
$(001):(301) = 73^{\circ} 45'$	$73^{\circ} 18'$
$(001):(111) = 64^{\circ} 51'$	$64^{\circ} 42'$
$(001):(\bar{1}\bar{1}1) = 69^{\circ} 20'$	$69^{\circ} 13'$
$(001):(121) = 74^{\circ} 16'$	—
$(121):(\bar{1}\bar{2}1) = 126^{\circ} 27'$	$126^{\circ} 21'$
$(121):(100) = 67^{\circ} 41'$	—
$(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 71^{\circ} 12'$	$70^{\circ} 48'$
$(001):(\bar{2}25) = 66^{\circ} 40'$	$67^{\circ} 16'$

Vollkommene Spaltbarkeit nach $\{001\}$.

Ebene der optischen Achsen ist $\{010\}$. Auf c nahe an $\{100\}$ eine Achse sichtbar.

Deutlich pleochroitisch; auf c sind die Schwingungen parallel der Symmetrieebene hell lavendelblau, senkrecht dazu violett.

Einige Reaktionen der blauen Verbindung, die mit denen der roten vollkommen identisch waren, seien hier angeführt. Beide Salze waren in Wasser leicht löslich und wurden durch KOH, nicht durch Ammoniak gefällt. Auch Natriumphosphat war unwirksam, während Quecksilberchlorid einen in der Hitze löslichen, weißen Niederschlag, Ferrocyankalium einen hellgrünen Niederschlag, und Ferricyankalium in der Hitze einen braunen Niederschlag hervorriefen.

Berechnet: 19.8 % Ni	40.72 % en	39.35 % SCN
Gefunden: 19.45 % Ni	40.42 % en	39.32 % SCN

Im Gegensatz zu der WERNERSchen Verbindung $(\text{Ni en}_2)(\text{SCN})_2 + 1\text{aq}$ war also der Körper wasserfrei. Dasselbe Resultat ergab auch die Darstellung durch direkte Einwirkung des Äthylendiamins auf festes Nickelrhodanid.

Nickelbestimmung = 19.51 % und Äthylendiamintitration = 40.43 % identifizierten das Salz. Hier hingegen kristallisierten nur hellblau gefärbte Kristalle, und zu gleichem Resultate gelangt man auch durch Darstellung der Verbindung

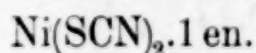
2. durch Umsetzung

aus Diäthylendiamin-Nickelsulfat mittels einer molekularen Menge KCNS; denn die blau und rosa-violett gefärbten Kristalle, die jetzt kristallisierten, ergaben bei der Umkristallisation aus Wasser von 85° beim Erkalten nur blaue Kristalle mit dem gleichen Schmelzpunkt 220°.

Auch hier bewies die Äthylendiaminbestimmung = 40.35 %, daß das Salz wasserfrei war.

Die Isomerie kann auf ähnliche Weise wie bei der Verbindung $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{Py}$ von SAND¹ erklärt werden. In Betracht kämen ferner noch die beiden isomeren Formeln I $(\text{Ni}^{\text{en}_2}_{\text{SCN}_2})$ und II $(\text{Ni en}_2)(\text{SCN})_2$. Formel I leitet sich von der Oktaederformel ab und besitzt keine ionisierbaren Reste, II dagegen von der planen Formel, die für 2 wertige Metalle im allgemeinen die Koordinationszahl 4 als Grenzzahl annimmt und 2 ionisierbare Reste besitzt.² Eine Entscheidung läßt sich leider bisher experimentell nicht treffen.

Monoäthylendiamin-Nickelrhodanid.



Man erhält diese Verbindung am einfachsten durch Zusammenbringen molekularer Mengen von Äthylendiamin und Nickelrhodanid, wodurch die Lösung eine stahlblaue Farbe annimmt. Aus ihr kristallisiert das Salz nach 24 stündigem Stehen im Vakuumexsikkator in blaugrünen rhombischen Kristallen.

Schmelzpunkt 275°.

Schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, KOH fällt erst in der Hitze hellgrünes Hydroxyd, Schwefelwasserstoff schwarzes Sulfid, dagegen ergaben Ammoniak und Natriumphosphat keinen

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. **36** (1903), 1436.

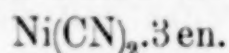
² WERNER, Z. anorg. Chem. **3** (1893).

Niederschlag, während Ferrocyankalium einen im Überschusse löslichen, weissen Niederschlag, Ferricyanikalium schon in der Kälte eine braune Fällung hervorriefen. Quecksilberchlorid verursachte einen weissen Niederschlag.

Berechnet:	24.91 % Ni	25.59 % en	49.30 % SCN
Gefunden:	25.06 „ Ni	25.25 „ en	49.22 „ SCN

b) Cyanide und Haloide.

Triäthylendiamin-Nickelcyanid.



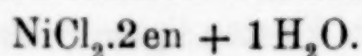
Als Analogon des Triäthylendiamin-Nickelrhodanids wurde diese Verbindung durch Zufügen der molekularen Menge von festem KCN zu Diäthylendiamin-Nickelrhodanid dargestellt. Aus der konzentrierten Lösung kristallisierte schon nach kurzer Zeit das rosaviolett gefärbte Salz in prismatischer Form aus.

Schmelzpunkt: 244°.

Das Salz unterscheidet sich von dem Rhodanid durch seine geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie durch eine gelbe Fällung mit Ferricyanikalium. Bromwasser bewirkt Entfärbung der Lösung und Quecksilberchlorid einen weissen, in der Hitze löslichen Niederschlag. Es ist bemerkenswert für die Stabilität des Komplexes $(\text{Ni en}_3)\text{R}_2$, daß bei der Einwirkung von KCN sich nicht das komplexe K_2NiCN_4 bildet, sondern einfach Umsetzung zwischen SCN und CN stattfindet.

Berechnet:	20.17 % Ni	61.92 % en
Gefunden:	20.13 % Ni	61.35 % en

Diäthylendiamin-Nickelchlorid.



Mit den Additionsverbindungen der Haloidsalze haben sich WERNER und seine Schüler beschäftigt und Verbindungen der Jodide und Bromide dargestellt. Bei keinem Haloid gelang bisher die Darstellung der Monoäthylendiaminverbindungen. Von den Chloriden untersuchten WERNER und SPRUCK nur das Triäthylendiamin-Nickelchlorid, welches wir gleichfalls erhalten haben. Seine Analyse ergab die Identität mit dem Salze von WERNER und SPRUCK.

Berechnet: 16.97 % Ni 52.10 % en
Gefunden: 17.09 „ Ni 52.72 „ en

Zur Herstellung der Diäthylendiaminverbindung wurde Nickelchlorid in Wasser gelöst und 2 Mol. Äthylendiamin zugegeben, wobei Farbenwechsel der Lösung von grün nach violett eintrat. Diese violette Lösung wurde bis zur Kristallhaut eingedampft, worauf beim Erkalten das Tetraminsalz in hellblauen, in Wasser leicht löslichen, prismatischen Kristallen kristallisierte.

Schmelzpunkt: 157°.

Berechnet: 21.92 % Ni 26.50 % Cl 44.81 % en
Gefunden: 22.03 „ Ni 26.31 „ Cl 44.27 „ en

Die Versuche, eine Monoäthylendiamin-Nickelchloridverbindung darzustellen, verliefen resultatlos; es schied sich stets das obige Salz ab.

Man kennt demnach jetzt folgende Äthylendiaminadditionsprodukte von Nickelsalzen.

I. Hexamminsalze:

$(\text{Ni en}_3)\text{Cl}_2 + 2\text{aq}$, $(\text{Ni en}_3)\text{Br}_2 + 2\text{aq}$, $(\text{Ni en}_3)\text{J}_2 + \text{aq}$, $(\text{Ni en}_3)(\text{SCN})_2$,
 $(\text{Ni en}_3)(\text{CN})_2$, $(\text{Ni en}_3)(\text{NO}_3)_2$, $(\text{Ni en}_3)\text{SO}_4$.

II. Tetramminsalze.

$\left(\text{Ni}^{\text{en}_2}_{\text{H}_2\text{O}}\right)\text{Cl}$, $\left(\text{Ni}^{\text{en}_2}_{(\text{H}_2\text{O})_2}\right)\text{Br}_2$, $\left(\text{Ni}^{\text{en}_2}_{(\text{H}_2\text{O})_2}\right)\text{J}_2$, $\left(\text{Ni}^{\text{en}_2}_{(\text{SCN})_2}\right)$ (2 Isomere).

III. Diamminsalze:

$\left(\text{Ni}^{\text{en}}_{(\text{SCN})_2}\right)$, $\left(\text{Ni}^{\text{en}}_{(\text{H}_2\text{O})_4}\right)\text{SO}_4 + 1\text{aq}$.

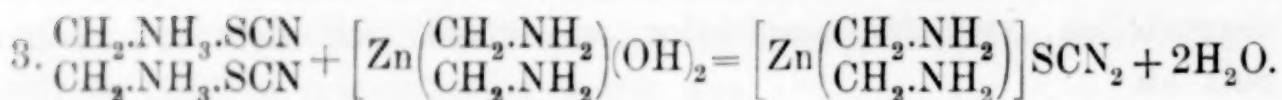
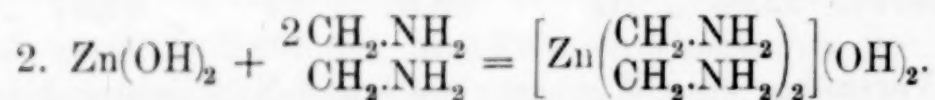
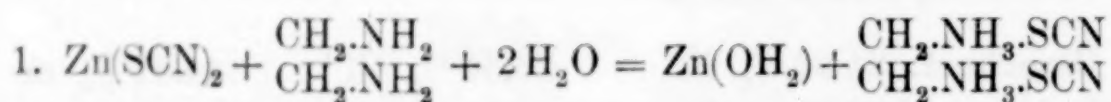
Die Farbe der Hexamminsalze ist im allgemeinen dunkelviolet bis rot, die der Tetramminsalze hellviolet bis blau und die der Diamminsalze blau bis grün.

Zink- und Kadmiumsalze.

Charakteristisch für die Additionsverbindungen der Zink- und Kadmiumsalze, von denen WERNER und seine Schüler die Chloride, Bromide und Jodide darstellten, ist die Tatsache, daß Di- und Tetramminverbindungen nicht existieren, da durch Zusatz von

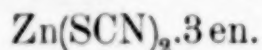
Äthylendiammin zuerst immer die entsprechenden Hydroxyde ausfallen, die erst bei Zusatz von 3 Mol. Äthylendiammin in Lösung gehen. Der gleiche Vorgang findet bei der Darstellung der Additionsverbindungen der Zink- und Kadmiumrhodanide statt; auch hier wird zuerst das Hydroxyd gefällt und dieses löst sich dann durch weiteren Zusatz der Base.

Der Verlauf dieses Vorganges ist vielleicht analog der Reaktion von Ammoniak auf Kupfersulfatlösung. Die bei der Darstellung des Triäthylendiamin-Zinkrhodanids verlaufenden Reaktionen wären daher folgende:



Das Äthylendiamin wirkt primär auf das Zinkrhodanid ein und es entsteht Zinkhydroxyd; letzteres ist aber eine viel zu schwache Base, um auf das Äthylendiammonium-Rhodanid einwirken zu können. Es muß sich zuerst mit weiterem Äthylendiamin zu einer neuen, jetzt starken Base vereinigen, um dann mit dem Äthylendiammoniumrhodanid nach Gleichung 3 reagieren zu können.

Triäthylendiamin-Zinkrhodanid.



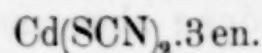
Die Darstellung des Salzes ist im obigen Abschnitt schon erläutert; die nach Zufügen von 3 Mol. Äthylendiamin zu Zinkrhodanid entstandene klare Lösung wird eingeeengt, und aus ihr kristallisiert das Salz in weissen, rhomboedrischen Kristallen.

Schmelzpunkt: 161°.

Diese Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich; aus der Lösung fällt KOH in der Hitze das weisse Hydroxyd, Schwefelwasserstoff weisses Zinksulfid, Ferrocyankalium einen unlöslichen Niederschlag, Ferricyankalium dagegen nichts. Auch durch Natriumphosphat entsteht in der Hitze ein weisser Niederschlag.

Berechnet:	18.07 % Zn	49.81 % en	32.11 % SCN
Gefunden:	17.84 „ Zn	50.16 „ en	31.94 „ SCN

Triäthylendiamin-Kadmiumrhodanid.



Die Darstellung dieser Additionsverbindung geschah analog der des Zinksalzes. Wiederum fiel zuerst weisses Hydroxyd aus, das sich im Überschusse des Äthylendiamins löste. Aus der klaren Lösung kristallisierten nach längerem Stehen über Schwefelsäure weisse Platten.

Schmelzpunkt: 138°.

Seine Löslichkeit ist geringer als die des Zinksalzes, doch zeigt es im allgemeinen die gleichen Reaktionen wie jenes. Schwefelwasserstoff fällt gelbes Sulfid, Ammoniumkarbonat und Quecksilberchlorid in der Hitze weisse Niederschläge.

Berechnet:	27.40 % Cd	44.08 % en	28.42 % SCN
Gefunden:	27.09 „ Cd	44.44 „ en	28.48 „ SCN

Entsprechend seiner starken basischen Natur vereinigt sich das Äthylendiamin nicht mit Mangan, Ferro- und Kobaltsalzen, wie das Pyridin und Chinolin. Es fällt wie Ammoniak aus Mangan- und Eisensalzen deren Hydroxyde, während Kobaltsalze zwar Komplexe bilden, die sich aber vom dreiwertigen Kobalt herleiten, ähnlich wie die Kobaltiake.

Kupferverbindungen.

Ebenso wie bei den Nickelsalzen finden wir auch beim Kupfer drei Reihen: Tri-, Di- und Mono-Äthylendiaminverbindungen, die sich voneinander in charakteristischer Weise chemisch und physikalisch unterscheiden. Die Tabelle am Schluss des Abschnittes gibt eine Übersicht über die bisher dargestellten Additionsverbindungen, aus der ersichtlich ist, dass die Hexamminsalze am unbeständigsten sind; allerdings muss hervorgehoben werden, dass die Versuche rein qualitativer Art waren. Die Monoverbindungen, auf deren Vorhandensein die entsprechenden Nickelsalze schliessen lassen, waren bisher nicht untersucht worden.

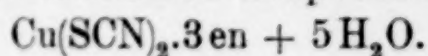
Die Reihen der Rhodanide, Bromide und Acetate stellten wir vollständig dar, während die Chloride, Sulfate und Nitrate nach dem vorliegenden Material ergänzt werden.

a) Rhodanide.

Die Darstellung der Additionsverbindungen der Kupferrhodanide mit Äthylendiamin geschah durch Umsetzung aus den entsprechen-

den Bromiden, was leicht bei den Tri- und Diäthylendiaminsalzen gelang, bei der Monoverbindung aber an ihrer leichten Zersetzlichkeit in der Hitze scheiterte. Seine Darstellung geschieht besser in der Kälte aus dem entsprechenden Sulfat.

Triäthylendiamin-Kupferrhodanid.



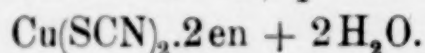
Eine konzentrierte Lösung des Triäthylendiamin-Kupribromids (5 aq) wurde mit 2 Mol. KCNS versetzt und die blaue Lösung eingengt. Das nach kurzer Zeit in tiefblauen, grossen Platten kristallisierte Salz konnte leicht von dem weissen KBr mechanisch getrennt und nochmals aus wenig Wasser umkristallisiert werden.

Schmelzpunkt: 138°.

Das Salz zeigt Beständigkeit, ist in Wasser leicht löslich, und weder auf Zusatz von KOH noch von NH_3 tritt Hydroxydfällung ein, H_2S fällt wie gewöhnlich schwarzes Sulfid. Während Natriumphosphat, Natriumkarbonat und Jodkalium keinen Niederschlag geben, fällt Jod in Jodkalium einen in der Hitze unlöslichen, schwarzen, Ferrocyankalium in der Hitze einen rotbraunen, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der sich ebenfalls in der Hitze nicht löst. Bromwasser entfärbt wie KCN die Lösung und verursacht nach einiger Zeit eine grüne Trübung. Oxalsäure bringt Farbumschlag in Hellblau hervor und fällt nach einiger Zeit einen Niederschlag von Kuprioxalat.

Berechnet:	14.13 % Cu	14.20 % S	40.01 % en
Gefunden:	13.84 „ Cu	13.88 % S	40.10 „ en

Diäthylendiamin-Kupferrhodanid.



Nach Zusatz von 2 Mol. KCNS zu dem entsprechenden Diäthylendiamin-Kupferbromid (2aq) in alkoholischer Lösung kristallisierte nach Eindampfen bis zur Kristallhaut das Salz in dunkelblauen Nadeln neben farblosen KBr aus und wurde von letzterem durch Übergiessen mit heissem Alkohol getrennt. Hierdurch ging das Rhodanid in Lösung und schied sich aus ihr nach einiger Konzentration rein ab.

Schmelzpunkt: ca. 83°.

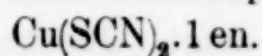
Es ist in Wasser leicht mit tief-violetter Farbe löslich und wird auch von Kalilauge und Ammoniak nicht beeinflusst. Jod in Jodkaliumlösung zeigt einen in der Hitze löslichen, dunkelgrünen,

Silbernitrat einen hellrosa Niederschlag, der beim Erhitzen schmutziggelblich wird. FeCl_3 gibt sofort die Rhodanreaktion; während Ferrocyankalium nur in der Hitze eine grüne Trübung hervorbringt, zeigt Ferricyankalium Farbumschlag in grün. Cyankalium reduziert das Kupri- zum Kuprosalz unter Entfärbung und Cyanentwicklung.

Die durch HgCl_2 hervorgebrachte gelbe Fällung wird beim Erhitzen kristallinisch.

Berechnet:	18.93 % Cu	19.01 % S	35.76 % en
Gefunden:	18.84 „ Cu	19.31 „ S	35.81 „ en

Monoäthylendiamin-Kupferrhodanid.



Ausgehend von dem Monoäthylendiamin-Kupfersulfat (3aq) gelang die Darstellung dieses Körpers durch Umsetzung mit 2 Mol. Rhodankalium in der Kälte, während in der Wärme Zersetzung eintrat und sich teilweise unlösliches Kuprorhodanid abschied, woraus hervorgeht, daß die Lösungen der Monosalze nicht unbeträchtliche Mengen von freien Kupriionen enthalten. Aus der blauen Lösung schied sich das Salz sofort in feinen, hellblauen Nadeln aus, die abgesaugt und aus viel Wasser nochmals umkristallisiert wurden. Die Umsetzung aus dem entsprechenden Bromid gelingt, wegen der leichten Zersetzlichkeit des Rhodanids, ebenfalls nur in der Kälte.

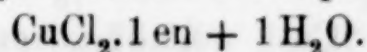
Schmelzpunkt: 146° .

Wasser löst das Salz schwer mit hellblauer, Alkohol mit grünblauer Farbe. Die Reaktionen sind fast die gleichen, wie bei den beiden vorhergegangenen Kupferrhodaniden; nur gibt Ferrocyankalium einen braunroten, Ferricyankalium einen dunkelgrünen Niederschlag, die beide in der Hitze unlöslich sind.

Berechnet:	26.51 % Cu	26.60 % S	25.02 % en
Gefunden:	26.72 „ Cu	26.51 „ S	25.26 „ en

b) Haloide, Acetate, Nitrate, Sulfate.

Monoäthylendiamin-Kupferchlorid.



Von den Additionsverbindungen des Kupferchlorid mit Äthylendiamin haben WERNER und SPRUCK¹ bisher nur die Tetramminver-

¹ Z. anorg. Chem. 21 (1899), 234.

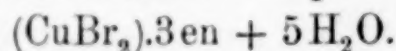
bindung $(\text{Cu}_{(\text{H}_2\text{O})_2}^{\text{en}_2})\text{Cl}_2$ dargestellt, die in leicht löslichen, rotblauen Blättern kristallisierte. Die Herstellung des Triäthylendiamin-Kupferchlorid ist nicht gelungen, denn es kristallisierten immer nur die Blätter der obigen Verbindung, die durch Analysen¹ identifiziert wurden. Dagegen war die Darstellung des Diaminsalzes leicht; es kristallisierte aus molekularen Mengen Kupferchlorid und Äthylen-diamin nach Konzentration der Lösung in feinen, hellblauen Nadeln.

Schmelzpunkt: 158°.

Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, wird von Ammoniak, Kalilauge, Natriumphosphat und Natriumkarbonat nicht beeinflusst, während Ferrocyankalium einen rotbraunen, Ferricyankalium einen dunkelgrünen und Jod in Jodkaliumlösung einen in der Hitze löslichen, grünen Niederschlag zeigt. Quecksilberchlorid gibt eine weiße Fällung. Durch Übergießen der Substanz mit konzentrierter Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung, aus der beim Abkühlen das Doppelchlorid $(\text{CuCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_3)_2$ in goldgelben, prächtigen Blättern kristallisiert, mit dem Schmelzpunkt 272°.

Berechnet:	29.92 % Cu	28.26 % en	33.35 % Cl
Gefunden:	29.63 „ Cu	28.69 „ en	33.45 „ Cl.

Triäthylendiamin-Kupferbromid.



Setzt man zu einer konzentrierten Kupferbromidlösung 3 Mol. Äthylendiamin, so wird die Lösung tiefblau: aus ihr kristallisiert das Salz nach starker Konzentration in dunkelblauen, glänzenden Blättchen, die über Schwefelsäure getrocknet wurden.

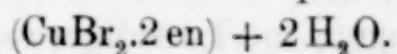
Schmelzpunkt: 122°.

Das Salz zeichnet sich durch Beständigkeit aus, während das analoge Chlorid nicht darstellbar war. Es ist in Wasser leicht löslich und zeigt die gleichen Reaktionen wie das entsprechende Rhodanid dieser Reihe.

Berechnet:	12.88 % Cu	36.51 % en	18.23 % H ₂ O
Gefunden:	12.69 „ Cu	36.83 „ en	17.91 „ H ₂ O.

¹ Berechnet:	22.05 % Cu	41.41 % en	} CuCl ₂ · 2en + 2aq.
Gefunden:	21.77 % Cu	41.18 % en	

Diäthylendiamin-Kupferbromid.



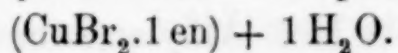
Nach Zusatz der molekularen Menge Äthylendiamin zu käuflichem Kupferbromid entstand eine tiefblaue Lösung. Diese wurde bis zur Kristallhaut eingedampft; nach längerem Stehen kristallisierten aus ihr dunkelblaue, prismatische Kristalle.

Schmelzpunkt: 126° .

Diese Verbindung ist in Wasser leicht und in Alkohol schwer löslich. Die übrigen Reaktionen sind die gleichen wie bei dem entsprechenden Diäthylendiamin-Kupferrhodanid.

Berechnet:	16.75 % Cu	42.14 % Br	31.64 % en
Gefunden:	16.58 „ Cu	42.32 „ Br	31.77 „ en.

Monoäthylendiamin-Kupferbromid.



In analoger Weise wie die vorher behandelten Verbindungen geschah die Darstellung durch Zusatz von molekularen Mengen Äthylendiamin zu Kupferbromidlösung. Das Salz kristallisierte aus der stark konzentrierten Lösung in glänzenden, grünen, kleinen Platten.

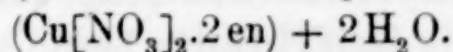
Schmelzpunkt: 217° .

In heißem Wasser ist es leicht, in Alkohol schwerer mit tiefblauer Farbe löslich. Abweichend von den Reaktionen der Tetrammin- und Hexamminsalze fällt aus der Lösung Kalilauge in der Hitze einen dunkelbraunen Niederschlag. Natriumkarbonat liefert einen in der Hitze unlöslichen, hellblauen Niederschlag. HBr gibt eine dunkelviolette Lösung, aus der beim Abkühlen das Doppelbromid

$(\text{CuBr}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_3)_2$ kristallisiert.

Berechnet:	21.09 % Cu	19.92 % en	53.02 % Br
Gefunden:	21.33 „ Cu	19.62 „ en	53.22 „ Br.

Diäthylendiamin-Kupfernitrat.



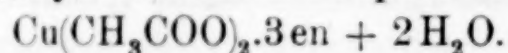
Von den Additionsverbindungen des Kupfernitrats mit Äthylendiamin war bisher nur das Hexamminsalz bekannt, das nach WERNER und SPRUCK die Zusammensetzung $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{en}) + 2\text{aq}$ hat und in glänzenden, blauvioletten Schuppen kristallisiert. Leider gelang es

nicht, die Monoverbindung darzustellen, da sich bei der Konzentration molekularer Mengen, merkwürdigerweise unter verschiedenen Bedingungen, immer grüne, unlösliche basische Kupfersalze auschieden. Durch Zusatz von 2 Mol. Äthylendiamin zu stark konzentrierter Kupfernitratlösung aber kristallisiert das sehr beständige Tetramminsalz in sechsseitigen, glitzernden, dunkelblauen Blättchen aus, die in Wasser leicht, mit blauvioletter Farbe löslich waren.

Schmelzpunkt: 213°.

Berechnet:	18.49 % Cu	34.88 % en	10.46 % H ₂ O
Gefunden:	18.84 „ Cu	34.99 „ en	10.11 „ H ₂ O.

Triäthylendiamin-Kupferacetat.

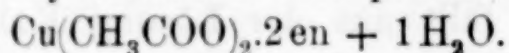


Das Hexamminsalz kristallisiert aus der dunkelblauen Lösung, die durch Zufügen von 3 Mol. Äthylendiamin zu einer Lösung von Kupferacetat entstanden ist, in dunkelblauen, vierseitigen Blättern aus, die sehr hygroskopisch sind, zwischen Filtrierpapier getrocknet und schnell analysiert wurden. Sie sind in Wasser leicht löslich.

Schmelzpunkt: ca. 67°.

Berechnet:	15.98 % Cu	45.30 % en	30.16 % Essigs.	9.049 % H ₂ O
Gefunden:	15.34 „ Cu	44.79 „ en	29.64 „ Essigs.	8.623 „ H ₂ O

Diäthylendiamin-Kupferacetat.



Bei starker Konzentration der blauen Lösung aus 1 Mol. Kupferacetat und 2 Mol. Äthylendiamin kristallisiert diese Verbindung in hellblauen, anscheinend rhombischen Platten, die in Wasser ohne Zersetzung leicht löslich sind.

Schmelzpunkt: 115°.

Berechnet:	19.89 % Cu	37.58 % en	37.52 % Essigs.	5.629 % H ₂ O
Gefunden:	19.62 „ Cu	37.44 „ en	37.98 „ Essigs.	5.12 „ H ₂ O.

Monoäthylendiamin-Kupferacetat.

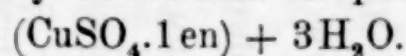


Setzt man zu einer konzentrierten Kupferacetatlösung 1 Mol. Äthylendiamin und engt die tiefblaue Lösung ein, so kristallisieren aus ihr dunkelgrüne, grofse, glänzende Kristalle von prismatischer Form, die in Wasser schwerer löslich sind als die vorigen.

Schmelzpunkt: ca. 273°.

Berechnet: 26.31 % Cu	24.86 % en	48.82 % Essigs.
Gefunden: 26.07 „ Cu	25.31 „ en	49.31 „ Essigs.

Monoäthylendiamin-Kupfersulfat.



Auch diese Diamminverbindung fehlt in der Reihe der Sulfate, von denen WERNER und SPRUCK das Tetrammin- und Hexamminsalz dargestellt haben. Die Darstellungsweise ist der dieser Salze analog. Man setzt zu einer Kupfersulfatlösung 1 Mol. Äthylendiamin, konzentriert die Lösung und erhält die Diaminverbindung nach einigen Tagen als hellblaues, kristallinisches Pulver, welches aus mikroskopisch-feinen Nadeln bestand.

Die Verbindung zersetzt sich bei 260° und ist in Wasser leicht löslich. Durch Zusatz von Jodkalium scheidet sich hauptsächlich Kupferjodür neben Jod aus, was wiederum für die geringe Beständigkeit der Kupfermonoäthylendiaminverbindungen spricht. Kaliumrhodanid gibt in einer kaltgesättigten Lösung sofort das entsprechende schwer lösliche Rhodanid, während sich in der Wärme unlösliches Rhodanür abscheidet. Das entsprechende Bromid ist grün und beständiger als das Rhodanid. KCN und Bromwasser entfärben die Lösung des obengenannten Salzes und weder KOH, Ammoniak, noch Natriumkarbonat geben einen Niederschlag. Ferrocyanalkium fällt einen braunen, Ferricyanalkium einen gelbbraunen Niederschlag, die beide in der Hitze unlöslich sind.

Berechnet: 23.23 % Cu	35.09 % SO ₄	21.81 % en
Gefunden: 23.59 „ Cu	35.44 „ SO ₄	21.78 „ en.

Es folgt hier eine Tabelle der bekannten und neu dargestellten Kupferverbindungen mit einigen ihrer Eigenschaften.

(S. Tabelle, S. 18.)

Die Formeln sind im Sinne der WERNERSchen Anschauungen formuliert, jedoch teilweise experimentell nicht bewiesen. Verbindungen, welche 2 Mol. Äthylendiamin neben Wasser enthalten, können von Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 oder 6 abgeleitet werden. Der Begriff der Koordination läßt hier an Eindeutigkeit etwas zu wünschen übrig.

Tabelle der Additionsverbindungen von Kupfersalzen mit Athylendiamin.

Name	Formel	Löslichkeit	Beständigkeit	Smp.	Farbe	Autor
Diäthylendiamin-Kupferchlorid	$(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{en}})_2\text{Cl}_2$	leicht löslich	beständig	158°	rotblau	WERNER-SPRUCK Z. a. Ch. 21, 214
Monoäthylendiamin-Kupferchlorid	$\left(\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \right) \text{Cl}$	zieml. leicht lösl.	"		hellblau	Verfasser
Triäthylendiamin-Kupferbromid	$(\text{Cu} \cdot 3\text{en}) \text{Br}_2 + 5\text{aq}$	leicht löslich	wenig beständig	122	dunkelblau	"
Diäthylendiamin-Kupferbromid	$(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{en}})_2 \text{Br}_2$	"	zieml. beständig	126	tiefblau	"
Monoäthylendiamin-Kupferbromid	$\left(\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{en} \\ \text{Br} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \right) \text{Br}$	"	"	217	grün	"
Triäthylendiamin-Kupferrhodanid	$(\text{Cu} \cdot 3\text{en}) \text{SCN}_2 + 5\text{aq}$	"	"	138	tiefblau	"
Diäthylendiamin-Kupferrhodanid	$(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{en}})_2 \text{SCN}_2$	"	beständig	83	"	"
Monoäthylendiamin-Kupferrhodanid	$(\text{Cu} \begin{smallmatrix} 1\text{en} \\ \text{SCN}_2 \end{smallmatrix})$	"	"	146	hellblau	"
Triäthylendiamin-Kupfernitrat	$(\text{Cu} \cdot 3\text{en}) (\text{NO}_3)_2 + 2\text{aq}$	"	unbeständig		blauviolett	WERNER-SPRUCK Z. a. Ch. 21, 220
Diäthylendiamin-Kupfernitrat	$(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{en}})_2 (\text{NO}_3)_2$	"	zieml. beständig	153	blau	Verfasser
Triäthylendiamin-Kupferacetat	$(\text{Cu} \cdot 3\text{en}) (\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{aq}$	"	"	67	tiefblau	"
Diäthylendiamin-Kupferacetat	$(\text{Cu} \cdot 2\text{en}) (\text{CH}_3\text{COO})_2 + 1\text{aq}$	"	beständig	115	hellblau	"
Monoäthylendiamin-Kupferacetat	$\left(\text{Cu} \begin{smallmatrix} 1\text{en} \\ \text{CH}_3\text{COO} \end{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \right)$	schwer löslich	"	273	dunkelgrün	"
Triäthylendiamin-Kupfersulfat	$(\text{Cu} \cdot 3\text{en}) \text{SO}_4$	leicht löslich	unbeständig		blau	WERNER-SPRUCK Z. a. Ch. 21, 210
Diäthylendiamin-Kupfersulfat	$(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{en}})_2 \text{SO}_4$	"	zieml. beständig		violett	WERNER-SPRUCK Z. a. Ch. 21, 233
Monoäthylendiamin-Kupfersulfat	$(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{en}}) \text{SO}_4 + 1\text{aq}$	"	beständig	260	hellblau	Verfasser

Anhang.

Einwirkung von α und β Naphthylamin auf Metallrhodanid.

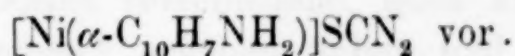
Versuche zur Darstellung von Additionsverbindungen der beiden hochmolekularen Basen α und β $C_{10}H_7NH_2$ an Metallrhodanide hatten nur geringen Erfolg. Der Grund ist teilweise in der zu verschiedenen Löslichkeit der Metallrhodanide und der Basen in Alkohol (Wasser ist nicht anwendbar) zu suchen.

Das schwer lösliche Naphthylamin, hauptsächlich indes die β -Verbindung, kristallisiert immer zuerst aus der alkoholischen Lösung und konnte von dem eventuell entstandenen Additionsprodukt schwer getrennt werden, da auch dieses in heißem Alkohol löslich war. In einigen Fällen, so bei dem Versuch, die Additionsverbindungen der Quecksilber- und Kadmiumrhodanide mit α - und β -Naphthylamin darzustellen, wurde überhaupt keine Base an das Metallsalz angelagert, denn die ausgeführten Analysen bewiesen, daß nur reines Metallrhodanid neben der Base kristallisierte. Erfolg hatte nur die Darstellung der Additionsverbindungen von α - und β -Naphthylamin mit Nickelrhodanid.

Durch Zusatz von 2 Mol. α -Naphthylamin in alkoholischer Lösung zur alkoholischen Lösung von Nickelrhodanid entstand sofort ein moosgrüner, kristallinischer Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde.

Das Salz war in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren in der Kälte unlöslich, in konzentrierten Säuren nur in der Hitze löslich. Es zersetzte sich bei 200° .

Nach 2 Nickelbestimmungen lag



Berechnet: 12.74 % Ni.

Gefunden: 13.12 % Ni.

In analoger Weise wurde auch die Additionsverbindung des Nickelrhodanids mit 2 Mol. β -Naphthylamin dargestellt; sie fiel ebenfalls sofort als gelbgrüner, kristallinischer Niederschlag aus, dessen Löslichkeit mit der der α -Verbindung übereinstimmte. Schmelzpunkt 261° (unscharf).

Nach 2 Nickelbestimmungen scheint der Körper auf die Formel $[Ni(\beta-C_{10}H_7.NH_2)_2]SCN_2$ zu stimmen.

Berechnet: 12.74 % Ni.

Gefunden: 13.28 % Ni.

Weitgehende Schlüsse möchten wir aus diesen letzten Versuchen nicht ziehen.

Die Beziehungen, welche zwischen dem Bestehen fester Molekularverbindungen und den Eigenschaften des Zentralatoms, des Säureatoms und der organischen Basen vorhanden sind, sollen demnächst bei den Salzen der Ameisen und Essigsäure eingehend studiert werden. Die geehrten Fachgenossen bitten wir, uns dieses Gebiet für die nächste Zeit zur ungestörten Bearbeitung überlassen zu wollen.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1906.

Über einige Äthylendiammoniumdoppelsalze.

Von

HERMANN GROSSMANN und BERNHARD SCHÜCK.

Wie Ammoniak mit Säuren Ammoniumsalze, so bildet auch Äthylendiamin entsprechende Äthylendiammoniumverbindungen, die das zweiwertige Ion $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{NH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{smallmatrix}\right)^{++}$ enthalten. Bisher sind eine Reihe davon dargestellt worden, so das Chlorid von HOFMANN,¹ das Bromid von MASON,² das Rhodanid und einige organische Salze wie Tartrat, Bitartrat usw. Auch Doppelverbindungen, in denen der Äthylendiammoniumrest die Rolle eines zweiwertigen Alkalimetalls spielt, waren bisher nur wenig bekannt. KURNAKOW beschrieb Doppelchloride des Quecksilbers, Kupfers und Palladiums³, GRIES und MARTIUS solche des Platins⁴. Ihre Zusammensetzung $(\text{MeCl}_4) \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{NH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{smallmatrix}$ läßt sie als Derivate des bei zweiwertigen Metallen so häufigen Haupttypus $(\text{MX}_4)\text{R}_2$ erscheinen.

Im folgenden sollen einige Äthylendiammonium-Doppelrhodanide, einige Haloide und Sulfate zweiwertiger Metalle behandelt werden. Namentlich die letzteren waren insofern interessant, als sich wie bei den Alkali-Doppelsulfaten verschiedene, auch kristallographisch zusammenhängende Reihen⁵ ergeben haben und es von Wichtigkeit erschien, die event. vorhandene Analogie des zweiwertigen Alkali-ähnlichen Äthylendiammoniumrestes aufzufinden. Die Untersuchung ergab, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Doppelsulfate des Kupfers und Zinks ähnlich den entsprechenden Ammonium- und Kaliumsalzen mit 6 Mol. Wasser kristallisierten, während die übrigen

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 5 (1872), 245.

² Journ. chem. Soc. 55 (1889), 12.

³ Z. anorg. Chem. 17 (1898), 207.

⁴ Ann. 120 (1861), 327.

⁵ Vergl. Doppelsulfate zweiwertiger Metalle in DAMMERS Handbuch der anorg. Chem. unter Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni.

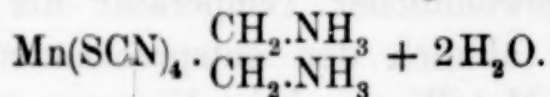
Doppelsulfate zweiwertiger Metalle entsprechend den Natriumverbindungen nur 4 Mol. Wasser aufweisen. Sämtliche Verbindungen lassen sich unzersetzt aus Wasser umkristallisieren und in großen, meßbaren Kristallen erhalten. Die Untersuchung derselben wurde in liebenswürdiger Weise von Dr. STEINMETZ in München mit Erlaubnis von Herrn Prof. VON GROTH ausgeführt, dem wir dafür unseren besten Dank auch an dieser Stelle aussprechen¹.

Die Darstellung dieser Doppelverbindungen ist auf verschiedene Art und Weise ausführbar. Entweder man isoliert zunächst die einfachen Äthylendiammoniumsalze und fügt zu deren konzentrierter Lösung 1 Mol. des entsprechenden Metallsalzes, oder man löst Äthylendiaminadditionsprodukte in den entsprechenden Säuren auf, falls jene darstellbar sind. Andernfalls neutralisiert man die Lösung von Äthylendiamin mit der entsprechenden Säure und setzt hierzu die molekulare konzentrierte Lösung des entsprechenden Metallsalzes hinzu.

Äthylendiammoniumrhodanid $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right)(\text{SCN})_2$ wurde nach den Angaben von HOFMANN durch Neutralisation einer 10% igen Äthylendiaminlösung mit Rhodanwasserstoffsäure erhalten. Aus Wasser kristallisiert das Salz in großen durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 143°, aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln. Mit Rhodaniden zweiwertiger Metalle vereinigt es sich zu Doppelverbindungen. Mit Ausnahme eines Quecksilberdoppelsalzes ist die allgemeine Zusammensetzung dieser Salze $(\text{Me}[\text{SCN}]_4) \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{NH}_3 \\ \text{CH}_2\text{NH}_3 \end{smallmatrix} + \text{aq.}$ Im folgenden sind die erhaltenen Verbindungen kurz beschrieben. Die genauen Analysenzahlen sind in der Dissertation des einen von uns niedergelegt². Die angegebenen gefundenen Werte sind stets Mittelwerte.

a) Rhodanide.

Äthylendiammonium-Manganrhodanid.



Das Salz kristallisiert in langen, weißen Platten, die zur Reinigung zweimal aus Wasser umkristallisiert wurden.

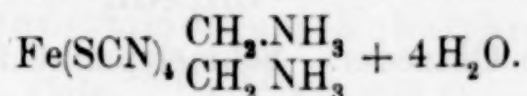
¹ Die folgenden kristallographischen Angaben sind nur als vorläufige anzusehen. Die ausführlichen Messungen wird Herr Dr. STEINMETZ an anderer Stelle veröffentlichen.

² B. Schück, Dissertation. Münster 1906. S. 35—49.

Schmelzpunkt: 186°.

Berechnet:	14.29 % Mn	33.25 % S	9.35 % H ₂ O
Gefunden:	14.53 „ Mn	33.55 „ S	9.14 „ H ₂ O.

Äthylendiammonium-Ferrorhodanid.



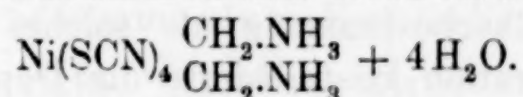
Das Salz kristallisiert in langen, bräunlichen Nadeln, deren Farbe durch Oxydation an der Luft schnell in Schwarz übergeht.

Schmelzpunkt: 105°.

Berechnet:	13.27 % Fe	30.33 % S	17.06 % H ₂ O
Gefunden:	13.40 „ Fe	30.71 „ S	16.50 „ H ₂ O.

Das Ferrosalz entspricht also dem Aniliniumdoppelrhodanid,¹ nicht den unbeständigen Alkali-Ferrorhodaniden von ROSENHEIM und COHN².

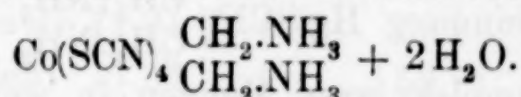
Äthylendiammonium-Nickelrhodanid.



Grüne, prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 95°.

Berechnet:	13.81 % Ni	30.10 % S	16.90 % H ₂ O
Gefunden:	13.78 „ Ni	30.51 „ S	16.66 „ H ₂ O.

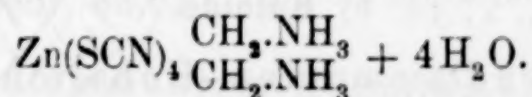
Äthylendiammonium-Kobaltorhodanid.



Dunkelblaue, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt 82° ist. Es entspricht den komplexen Alkalidoppelrhodaniden vom Typus R₂Co(SCN)₄.³

Berechnet:	15.13 % Co	32.90 % S	= 9.27 % H ₂ O
Gefunden:	15.31 „ Co	33.05 „ S	= 9.64 „ H ₂ O.

Äthylendiammonium-Zinkrhodanid.



Der Körper kristallisiert in leichtlöslichen, feinen, weissen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 123°.

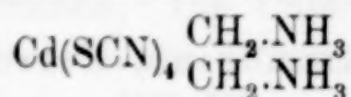
¹ GROSSMANN und HÜNSELER, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 393.

² *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 280.

³ ROSENHEIM und COHN, l. c.

Berechnet:	15.03 % Zn	29.62 % S	16.60 % H ₂ O
Gefunden:	14.92 „ Zn	29.95 „ S	15.88 „ H ₂ O.

Äthylendiammonium-Kadmiumrhodanid.



Große, farblose Oktaeder. Schmelzpunkt 182°.

Berechnet:	27.53 % Cd	31.55 % S
Gefunden:	27.29 „ Cd	31.90 „ S.

Äthylendiammonium-Quecksilberrhodanide.

Hier unterscheiden wir zwei Verbindungen, welche den komplexen Alkali-Tri- und Tetra-rhodaniden RHg(SCN)_3 und $\text{R}_2\text{Hg(SCN)}_4$ entsprechen, die ebenfalls von ROSENHEIM und COHN studiert sind.

Bei der Herstellung des Trirhodanids $[\text{Hg(SCN)}_3]_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_3$ kristallisierte zuerst schwer lösliches Quecksilberrhodanid aus und wurde durch eine Quecksilberbestimmung als solches identifiziert. Erst bei starker Konzentration kristallisierte die Doppelverbindung nach längerer Zeit in weißen Kristallen mit dem Schmelzpunkt 114° (unscharf).

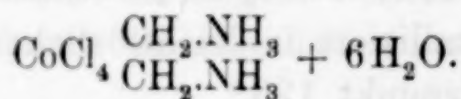
Berechnet:	47.24 % Hg	22.69 % SCN	4.25 % H ₂ O
Gefunden:	47.15 „ Hg	23.0 „ SCN	4.05 „ H ₂ O.

Die zweite Verbindung $\text{Hg(SCN)}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_3$ entsteht beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen in weißen, prismatischen Kristallen mit dem Schmelzpunkt 120°. In ihrem chemischen Verhalten entsprechen beide den analogen Alkalisalzen. Die erste wird durch Wasser zersetzt, die zweite löst sich leicht.

Berechnet:	37.70 % Hg	24.15 % S	6.78 % H ₂ O
Gefunden:	37.71 „ Hg	24.51 „ S	6.00 „ H ₂ O.

b) Haloide.

Äthylendiammonium-Kobaltchlorid.



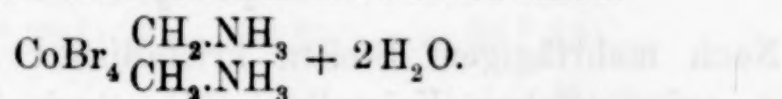
Das Salz kristallisiert in hellgrünen, glänzenden Nadeln aus der blauvioletten, wässrigen Lösung. KURNAKOW¹ dagegen erhielt

¹ Z. anorg. Chem. 17 (1898), 215.

die wasserfreie Verbindung, die in blauen Tafeln kristallisierte, durch Abdampfen der blauen, stark salzsauren Lösung. Schmelzpunkt 254°.

Berechnet:	15.90 % Co	38.27 % Cl	29.11 % H ₂ O
Gefunden:	15.54 „ Co	38.64 „ Cl	28.48 „ H ₂ O.

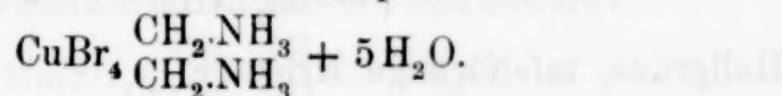
Äthylendiammonium-Kobaltbromid.



Aus der blauvioletten Lösung kristallisiert das Salz in hellblauen, feinen Nadeln bei geringer Ausbeute und zersetzt sich in wässriger Lösung leicht in seine Komponenten; es ist dementsprechend, entgegen dem komplexen Rhodanid, ein wahres Doppelsalz. An der Luft verwittert es und schmilzt in seinem Kristallwasser.

Berechnet:	12.37 % Co	67.08 % Br	7.54 % H ₂ O
Gefunden:	12.42 „ Co	67.60 „ Br	7.249 H ₂ O.

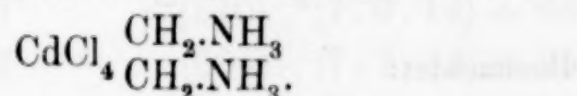
Äthylendiammonium-Kupferbromid.



Schwarze, glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt 242° ist. In wenig Wasser mit brauner Farbe löslich, wird die Verbindung in verdünnter Lösung gespalten, wodurch Farbumschlag von braun durch grün in hellblau erfolgt.

Berechnet:	11.91 % Cu	59.96 % Br
Gefunden:	11.53 „ Cu	59.71 „ Br.

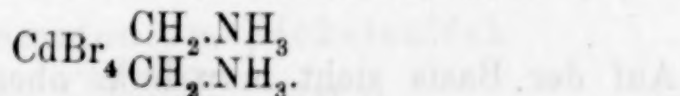
Äthylendiammonium-Kadmiumchlorid.



Das Salz kristallisiert in wasserfreien, weissen, vierseitigen Tafeln, die bei 300° unter Zersetzung schmelzen.

Berechnet:	35.53 % Cd	44.83 % Cl
Gefunden:	35.24 „ Cd	44.72 „ Cl.

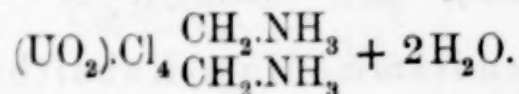
Äthylendiammonium-Kadmiumbromid.



Vierseitige, weisse Säulen kristallisieren aus der farblosen Lösung und wurden zweimal aus Wasser umkristallisiert. Die Substanz zersetzt sich bei 190°.

Berechnet: 22.65 % Cd 64.83 % Br
Gefunden: 22.74 „ Cd 65.26 „ Br.

Äthylendiammonium-Uranylchlorid.

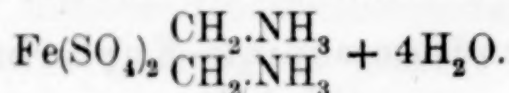


Nach mehrtägigem Stehen kristallisiert diese Verbindung in gelben prismatischen Kristallen, die stark hygroskopisch waren. Schmelzpunkt: 219° (unscharf).

Berechnet: 49.86 % U 29.64 % Cl 7.525 % H₂O
Gefunden: 50.03 „ U 29.81 „ Cl 7.274 „ H₂O.

c) Sulfate.

Äthylendiammonium-Ferrosulfat.



Hellgrüne, tafelförmige Kristalle.

Triklin: $a:b:c = 0.7755:1:0.4002$.

$\alpha = 93^\circ 54\frac{1}{2}'$; $\beta = 94^\circ 14\frac{1}{2}'$; $\gamma = 90^\circ 56'$.

Beobachtete Flächen: $b' \{0\bar{1}0\}$, $b \{010\}$, $m' \{1\bar{1}0\}$, $m \{110\}$, $c \{001\}$, $o' \{7.\bar{3}.14\}$, $o \{7.3.14\}$, $r' \{401\}$, m , m' , b , b' bilden eine kurzprismatische, ausgesprochen pseudohexagonale Zone. Als Endflächen treten groß die Basis c , kleiner die Pyramiden o und o' , sehr klein r' auf.

Beobachtet:

$(0\bar{1}0):(1\bar{1}0) = *64^\circ 55'$;
 $(1\bar{1}0):(110) = *56^\circ 23'$;
 $(0\bar{1}0):(001) = *91^\circ 13'$;
 $(1\bar{1}0):(001) = *86^\circ 41\frac{1}{2}'$;
 $(0\bar{1}0):(7.\bar{3}.14) = *70^\circ 00'$;
 $(1\bar{1}0):(7.\bar{3}.14) = *65^\circ 14'$;

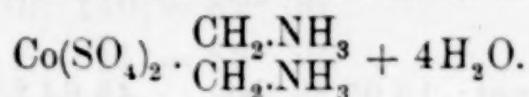
Beobachtet:

$(7.\bar{3}.14):(7.3.14) = 43^\circ 45'$;
 $(001) : (401) = 67^\circ 18'$;
 $(001) : (7.\bar{3}.14) = 25^\circ 36'$.

Auf der Basis sieht man links oben eine optische Achse aus-treten.

Berechnet: 14.63 % Fe 50.26 % SO₄ 18.80 % H₂O
Gefunden: 14.33 „ Fe 50.44 „ SO₄ 18.40 „ H₂O.

Äthylendiammonium-Kobaltsulfat.



Hellrosa gefärbte triklone Kristalle.

$$a:b:c = 0.6018:1:0.3126.$$

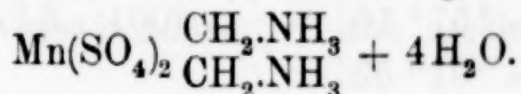
$$\alpha = 92^\circ 39\frac{1}{2}'; \beta = 95^\circ 2\frac{1}{4}'; \gamma = 91^\circ 49\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Flächen und Habitus wie beim Fe-Salz.

$$\begin{array}{ll} (0\bar{1}0):(1\bar{1}0) = *63^\circ 38' & (0\bar{1}0):(7.\bar{3}.14) = *69^\circ 56' \\ (1\bar{1}0):(110) = *57^\circ 12' & (1\bar{1}0):(7.\bar{3}.14) = *64^\circ 43' \\ (0\bar{1}0):(001) = *92^\circ 04' & (7.\bar{3}.14):(7.3.14) = 42^\circ 45' \\ (1\bar{1}0):(001) = *86^\circ 25' & (001):(\bar{4}01) = 67^\circ 38' \\ & (001):(7.\bar{3}.14) = 25^\circ 50'. \end{array}$$

Berechnet: 15.3 % Co	49.80 % SO ₄	18.78 % H ₂ O
Gefunden: 15.33 Co	50.03 „ SO ₄	18.21 „ H ₂ O.

Äthylendiammonium-Mangansulfat.



Schwachrosa gefärbte Kristalle.

$$\text{Triklin: } a:b:c = 0.8620:1:0.4436$$

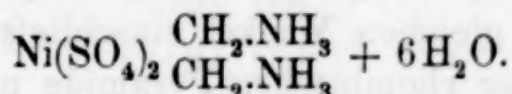
$$\alpha = 93^\circ 59\frac{1}{6}'; \beta = 94^\circ 58\frac{1}{4}'; \gamma = 90^\circ 58\frac{3}{4}'.$$

Beobachtete Formen: $b'\{0\bar{1}0\}$, $b\{010\}$, $m\{1\bar{1}0\}$, $m'\{110\}$, $o'\{7.\bar{3}.14\}$, $r'\{401\}$, $x\{hkl\}$. Die Zone von m , m' , b , b' ist hier langgestreckt parallel der c -Achse.

$$\begin{array}{ll} (0\bar{1}0):(1\bar{1}0) = *64^\circ 10' & (1\bar{1}0):*(7.\bar{3}.14) = 64^\circ 56' \\ (1\bar{1}0):(110) = *57^\circ 03' & (001):(7.\bar{3}.14) = 25^\circ 30' \\ (0\bar{1}0):(001) = *91^\circ 42' & (001):(\bar{4}01) = 68^\circ 25' \\ (1\bar{1}0):(001) = *86^\circ 16' & (001):(hkl) = 61^\circ 33'. \\ (0\bar{1}0):(7.\bar{3}.14) = *70^\circ 13' \end{array}$$

Berechnet: 14.43 % Mn	50.39 % SO ₄	18.90 % H ₂ O
Gefunden: 14.30 „ Mn	49.94 „ SO ₄	19.47 „ H ₂ O.

Äthylendiammonium-Nickelsulfat.

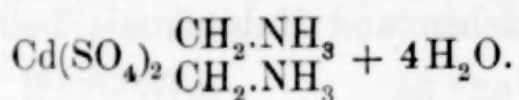


Grüne, triklone Kristalle; doch war infolge schlechter Flächen eine genaue Messung nicht möglich. Es dürfte indes mit den übrigen

isomorph sein; Fe, Co, Mn, Ni bilden ja eine ausgesprochen isomorphe Reihe.

Berechnet: 13.95 % Ni	45.64 % SO ₄
Gefunden: 14.25 „ Ni	45.56 „ SO ₄

Äthylendiammonium-Kadmiumsulfat.



Farblose Kristalle.

Triklin: $a:b:c = 0.8044:1:0.5161$.

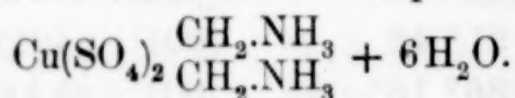
$\alpha = 91^\circ 38'$; $\beta = 94^\circ 18'$; $\gamma = 93^\circ 39'$.

Beobachtete Formen: $b' \{0\bar{1}0\}$, $b \{010\}$, $m' \{1\bar{1}0\}$, $m \{110\}$, $o' \{h\bar{k}l\}$, $\alpha' \{hkn\}$, $r' \{hok\}$. Langprismatisch nach der c -Achse.

$(0\bar{1}0):(1\bar{1}0) = *64^\circ 20'$	$(001):(\bar{h}k\bar{l}) = 48^\circ 03'$
$(1\bar{1}0):(110) = *57^\circ 10'$	$(001):(\bar{h}kn) = 80^\circ 01'$
$(0\bar{1}0):(001) = *91^\circ 55'$	
$(0\bar{1}0):(\bar{h}k\bar{l}) = *51^\circ 42'$	
$(1\bar{1}0):(\bar{h}k\bar{l}) = *53^\circ 07'$	
$(1\bar{1}0):(001) = 94^\circ 40'$	

Berechnet: 25.64 % Cd	43.79 % SO ₄	16.42 % H ₂ O
Gefunden: 25.29 „ Cd	43.21 „ SO ₄	17.23 „ H ₂ O.

Äthylendiammonium-Kupfersulfat.



Monoklin: $a:b:c = 0.8722:1:0.8856$; $\beta = 94^\circ 43'$.

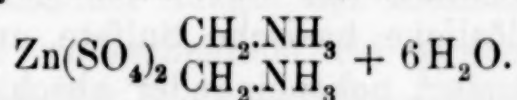
Beobachtete Formen: $m \{110\}$, $q \{011\}$, $r \{101\}$. Ein Teil der Kristalle ist lang prismatisch nach der c -Achse; einige Kristalle zeigen pseudorhombischen Habitus, indem nur r als Basis die Flächen (011) , $(0\bar{1}1)$ und (110) , $(1\bar{1}0)$ ungefähr gleichgroß ausgebildet sind, und mit r fast den gleichen Winkel einschließen. Es scheint also die Kombination einer rhombischen Pyramide mit Basis vorzuliegen. Im Gegensatz zu $\{011\}$ sind aber die Flächen von $\{110\}$ etwas gerundet.

Beobachtet:	Berechnet:
(110):(1 $\bar{1}$ 0) = 82° 00'	—
(011):(0 $\bar{1}$ 1) = 82° 52'	—
(110):(011) = 61° 14'	—
(110):(101) = 56° 39'	56° 32'
(101):(011) = 56° 11'	56° 16'

Ebene der optischen Achsen ist (010). Auf r tritt fast senkrecht eine Achse aus.

Berechnet: 14.94 % Cu	45.10 % SO ₄	25.37 % H ₂ O
Gefunden: 14.60 „ Cu	45.19 „ SO ₄	25.01 „ H ₂ O.

Äthylendiammonium-Zinksulfat.



Farblose Kristalle.

Monoklin: $a:b:c = 0.7947:1:0.8951$; $\beta = 93^\circ 1.5'$.

Beobachtete Formen: c {001}, m {110}, r' {101}, s {201}, o {111}. Kurprismatisch nach der c -Achse. r' und o sehr groß; s vollständig gerundet.

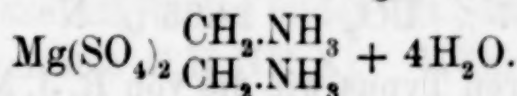
Beobachtet:	Berechnet:
(110):(1 $\bar{1}$ 0) = 76° 52'	—
(110):(1 $\bar{1}$ 01) = 125° 00'	—
(001):(1 $\bar{1}$ 01) = 50° 06'	—
(001):(201) = 63° 35'	63° 59.

Ebene der optischen Achsen {010}. Normal zu r' tritt eine Achse aus.

Berechnet: 15.30 % Zn	44.92 % SO ₄	25.27 % H ₂ O
Gefunden: 15.02 „ Zn	44.20 „ SO ₄	25.31 „ H ₂ O.

Ob das Zink und Kupfersalz, wie die Eisen- und Kobaltverbindung, das Mangan und Kadmiumsulfate, die sich besonders nahe stehen, wirklich isomorph sind, soll durch die Darstellung eventueller Mischkristalle untersucht werden.

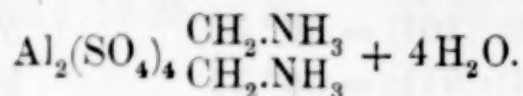
Äthylendiammonium-Magnesiumsulfat.



Das Salz kristallisiert in kleinen, weißen Nadeln und ist leicht in Wasser löslich.

Berechnet: 6.952 %	Mg	54.70 %	SO ₄	20.56 %	H ₂ O
Gefunden: 6.81 „	Mg	53.91 „	SO ₄	21.30 „	H ₂ O

Äthylendiammonium-Aluminiumsulfat.

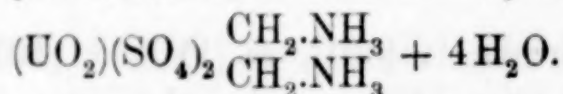


Das Salz kristallisiert aus stark konzentrierter Lösung in weissen Blättern.

Berechnet: 9.47 %	Al	67.13 %	SO ₄	12.50 %	H ₂ O
Gefunden: 9.21 „	Al	67.51 „	SO ₄	12.15 „	H ₂ O

Versuche zur Darstellung der Chrom- und Eisen-Äthylendiammoniumdoppelsulfate führten zu keinem positiven Resultat, da sich beim Eisen unlösliche basische Sulfate und beim Chrom die Komponenten unverändert nebeneinander abschieden.

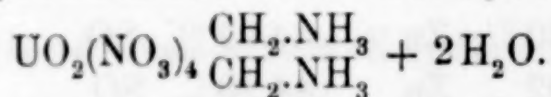
Äthylendiammonium-Uranylsulfat.



Das Salz fällt sofort als hellgelbes, aus kleinen, sechsseitigen Kristallen bestehendes Pulver fast quantitativ aus. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Starke Säuren lösen es erst in der Hitze. Es zersetzt sich bei 285°, ohne zu schmelzen.

Berechnet: 42.23 %	UO ₂	34.02 %	SO ₄	12.75 %	H ₂ O
Gefunden: 42.50 „	UO ₂	34.51 „	SO ₄	12.42 „	H ₂ O

Äthylendiammonium-Uranylnitrat.



Im Anschluß an das Doppelchlorid und Doppelsulfat des Uranyls wurde diese Verbindung in analoger Weise dargestellt; sie kristallisierte aus stark eingengter Lösung in vierseitigen Säulen von grüngelber Farbe, die stark fluoreszieren. Schmelzpunkt 215° (unscharf).

Berechnet: 40.79 %	UO ₂	14.40 %	N	6.15 %	H ₂ O
Gefunden: 40.47 „	UO ₂	14.93 „	N	5.81 „	H ₂ O

Das einem anderen Typus wie die von R. J. MEYER und WENDEL ¹

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 4655; siehe auch RIMBACH u. GREVE, Ber. deutsch. chem. Ges. 37 (1904), 486.

entdeckten Alkaliuranylnitrate angehörende Äthylendiammoniumnitrat wirkte, wie diese Salze, stark auf die photographische Platte ein, während das Doppelsulfat und Chlorid keine Beeinflussung der Platte ergab. Ungefähr 5 g der Salze werden in verschlossenen Wägeschälchen auf empfindliche photographische Platten gelegt, diese lichtdicht aufbewahrt und nach 36 stündiger Einwirkung entwickelt. Hierbei zeigte sich eine deutliche Schwärzung der Platte an der Stelle, wo das Doppelnitrat gelegen hatte, während die beiden anderen Platten unverändert geblieben waren. Diese Schwärzung ist wahrscheinlich durch die fluoreszierende Wirkung des Salzes zu erklären.

Da diese Eigenschaft anderen fluoreszierenden Substanzen nicht eigentümlich ist, so muß der Grund für diese Erscheinung in dem Urangehalt, der ja auch der Träger der Radioaktivität ist, gesehen werden. Es besteht wahrscheinlich ein gewisser Zusammenhang zwischen der Radioaktivität und der Fluoreszenz; die Radioaktivität kann möglicherweise in eine andere Energieform übergehen, die sich durch die Lichtwirkung der Salze kundgibt. Ein Unterschied in der Wirkung auf das Elektroskop liefs sich jedoch nicht feststellen. Hier zeigte sich, wie Herr Professor MARCKWALD, dem wir für seine freundliche Hilfe unseren verbindlichsten Dank aussprechen, fand, dafs eine geringe Einwirkung auf das Elektroskop in gleicher Weise von dem fluoreszierenden Doppelnitrat und dem hellgelben, photographisch unwirksamen Sulfat hervorgerufen wurde. Die Einwirkung war erheblich geringer als bei dem grünscharzen, nicht fluoreszierenden Oxyd U_3O_8 , dessen Urangehalt allerdings bedeutend gröfser ist.

Dafs es sich bei der Einwirkung des Nitrats auf die photographische Platte um eine einfache Lichtwirkung und nicht um Becquerelstrahlung handelte, ging aus den Versuchen von MARCKWALD hervor, nach welchen die Strahlen durch ein Aluminiumblättchen, das zwischen die Platte und die Substanz gelegt wurde, nicht hindurchgingen¹.

Anhang.

Versuche zur Darstellung von Äthylammoniumdoppelsulfaten.

Die einwertige Base Äthylamin bildet mit Säuren, wie Ammoniak, Salze (Äthylammoniumsalze $C_2H_5NH_3X$). Während Doppelchloride

¹ Vergl. die ausführliche Darstellung bei MARCKWALD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 200.

mit Schwermetallchloriden bekannt sind¹, kennt man bisher keine Doppelsulfate zweiwertiger Metalle. Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen führten nicht wie beim Äthylendiamin zu günstigen Ergebnissen. Es kristallisierte vielmehr fast stets das Schwermetallsulfat zuerst aus, während das leicht lösliche Äthylammoniumsulfat in Lösung blieb.

Die vielleicht in Lösung vorhandenen Doppelsulfate befinden sich bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend bereits im Umwandlungsintervall. Nur bei dem leichter löslichen Zinksulfat konnte eine Doppelverbindung in großen, weißen Kristallen aus gleichmolekularen Lösungen von $(C_2H_5NH_3)_2SO_4$ und $ZnSO_4$ ohne Schwierigkeit erhalten werden. Dieser Fall zeigt wieder einmal, daß Löslichkeitsverhältnisse auf die Bildung fester Doppelsalze den allergrößten Einfluß haben und unter Umständen die Isolierung einer festen Verbindung möglich machen, während die Elektroaffinität des Metalls hier nicht ausschlaggebend wirkt. So glückte die Isolierung von Kobalt, Nickel, Eisen, Kadmiumdoppelsalzen nicht. Das Doppelsulfat besitzt die von den Vitriolen abweichende Zusammensetzung $Zn(C_2H_5[NH_3])_2(SO_4)_2 + 8H_2O$.

Ber.:	13.28 %	Zn	38.99 %	SO ₄	18.27 %	C ₂ H ₅ NH ₂	29.20 %	H ₂ O
Gef.:	12.95 „	Zn	39.38 „	SO ₄	18.47 „	C ₂ H ₅ NH ₂	30.09 „	H ₂ O.

Wir beabsichtigen die Darstellung analoger Doppelsulfate mit anderen organischen Basen.

¹ Vergl. BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie. Bd. I.

Berlin N, Wissenschaftlich-chem. Institut, Chausseestr. 2 e.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1906.

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Wismutsalze.

Von

L. MOSER.

Anläßlich der kritischen Untersuchung über die Brauchbarkeit der verschiedenen vorgeschlagenen volumetrischen Wismutbestimmungen fand ich Widersprüche in der Literatur über die Art des entstehenden Produktes. Fügt man zu einer ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydlösung (3 %) eine schwachsaure Wismutlösung, so fällt ein im ersten Augenblicke etwas dunkelgelb gefärbter, später aber lichtgelber Niederschlag heraus und es tritt eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein. JANNASCH¹ gibt nun in seinem Leitfaden an, daß der entstehende Körper ein Wismutsuperoxydhydrat sein soll, ohne nähere Belege für die Richtigkeit dieser Angabe anzuführen.

E. RUPP und G. SCHAUMANN² haben gefunden, daß auf diese Weise nur ein Hydroxyd ausfällt, da nach ihren Versuchen bei der jodometrischen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs kein Jod aus Jodkalium frei gemacht wurde.

Auch HAUSER und VANINO³ machten die Beobachtung, daß das Reaktionsprodukt keinen Superoxydcharakter aufweist, sondern bloß 3 wertiges Wismut enthält.

Die von mir angestellten Versuche dürften zur Aufklärung dieser widersprechenden Angaben beitragen und bestätigen zugleich die Richtigkeit der Beobachtungen von RUPP und HAUSER.

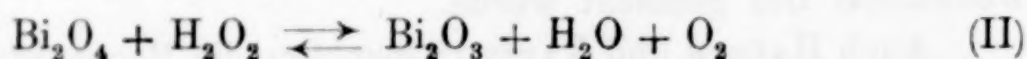
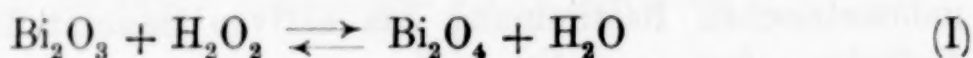
¹ Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse (1897).

² Zeitschr. analyt. Chem. 42, 732.

³ Z. anorg. Chem. 39, 379.

Durch Vorversuche qualitativer Art stellte ich zunächst fest, daß sowohl in kali-, natronalkalischer und ammoniakalischer Flüssigkeit durch Wasserstoffsuperoxyd ein schwach gelb gefärbter Körper erhalten wurde, der nach dem Filtrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser bei Zugabe von Salzsäure (2:1) und Jodkalium tatsächlich Jod frei macht. Wegen der Gelbfärbung des sich bildenden Wismutjodids wurde Stärkekleister hinzugefügt, der sich sofort dunkel färbte. Außerdem konnte durch Ausschütteln des freien Jods mit Schwefelkohlenstoff ein deutlich violetter Farbenton desselben wahrgenommen werden. Nach diesen orientierenden Versuchen, welche auf die Bildung eines Superoxyds hindeuteten, wurde auf präparativem Wege eine größere Menge des Produktes hergestellt.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung einer Wismutlösung, diente das basische Wismutnitrat, das vollkommen frei von verunreinigenden Bestandteilen war. Das Wasserstoffsuperoxyd fand in Form einer 3 %igen Lösung Verwendung, welche durch Verdünnen des MERKSchen Perhydrol hergestellt worden war. Die Fällung geschah, nach den Angaben von JANNASCH, in der Kälte durch Einfließenlassen der salpetersauren Wismutlösung in das ammoniakalische Wasserstoffsuperoxyd. Auf 3.5 g Wismut wurden 150 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3 %) und 200 ccm Ammoniakflüssigkeit (D = 0.958) verwendet. Wenn die Reaktion bei Zimmertemperatur stattfindet, entwickelt sich Sauerstoff in großer Menge, auch bei Abkühlung auf 0° und sehr langsamem Zufliessenlassen der Wismutlösung¹ läßt sich diese Zersetzung nicht vermeiden, welche durch einen sekundären Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds bedingt ist, indem hier aus Analogiegründen, wie beim Blei oder Mn, Reaktionen nach folgendem Schema eintreten:



Die Gleichung I führt zu einem Gleichgewicht, welches nach unmeßbar kurzer Zeit gestört wird durch den zweiten Prozeß und zur endlichen Bildung von trivalentem Wismut führt, welcher Vorgang durch II angedeutet erscheint. Für die Tatsache, daß

¹ Um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden, welche bedingt ist durch das Auftreten der Reaktionswärme beim Mischen von Ammoniak mit der salpetersauren Flüssigkeit, wurde in diesem Falle mit einer Rührvorrichtung gearbeitet.

sich anfangs wirklich ein höheres Oxyd bildet, spricht der Umstand, daß der Niederschlag im ersten Augenblick etwas dunkler gefärbt ist und dieser Farbenton nach kurzer Zeit blässer wird. Nach Filtration und vollkommenem Auswaschen mit kaltem Wasser wurde der Körper über Schwefelsäure durch 14 Tage an einem kühlen Orte getrocknet.

In einem anderen Falle wurden auf 3.5 g Wismut 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd und ebenfalls 200 ccm Ammoniak angewendet. Das entstehende Produkt war noch lichter gefärbt wie der früher erhaltene Körper.

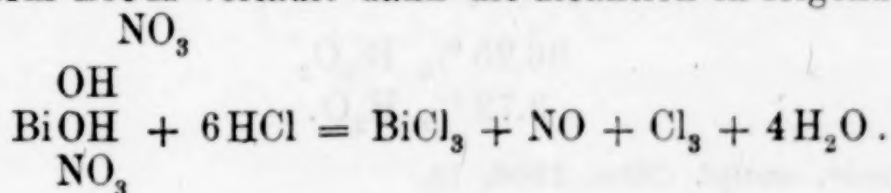
Die Bestimmung des „aktiven“ Sauerstoffs wurde nach BUNSEN in der üblichen Weise vorgenommen unter Anwendung von Salzsäure (2:1) und ergab für „Superoxydsauerstoff“ folgende Werte:

Produkt I:
3.64 %

Produkt II:
3.74 %

Als Vorlage wurde ein kleiner Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Perlenrohr benützt, welcher mit einer genügenden Jodkaliummenge in Lösung beschickt wurde. Auffallend war der Umstand, daß, trotzdem die Chlorentwicklung in dem Destillierkolben eine mäßige war, die Menge des ausgeschiedenen Jods verhältnismäßig groß war und ferner besonders die Tatsache, daß die Lösung im Perlenrohr von Beginn des Kochens an sich deutlich gelb färbte, während die Jodkaliumlösung im Innern der Vorlage unmöglich mit Jod gesättigt sein konnte, da sie eine schwachgelbe Färbung hatte. Um ein Entweichen von Jod zu verhindern, wurde während des Prozesses das Aufsatzrohr mit festem Jodkalium beschickt. Auf Grund dieser Beobachtung entstand die Vermutung, daß die Jodausscheidung jedenfalls nicht allein durch den „Superoxydsauerstoff“ bewirkt werden konnte, sondern durch einen möglichen Nitratgehalt des Produktes bedingt sein konnte. Da jedoch das Auswaschen mit Wasser so lange festgesetzt worden war, bis die Waschflüssigkeit keine NO_3 -Ionen enthielt, so konnte die Salpetersäure nur in Form eines in Wasser unlöslichen Nitrats, also von basischem Wismutnitrat herrühren. Unter der Annahme eines Wismutnitrats

OH
von der Form BiOH verläuft dann die Reaktion in folgender Weise:



Das dabei entstehende Stickoxyd bewirkt bekanntlich keine Oxydation des Jodkaliums, jedoch in Berührung mit Luft gebracht (was im Perlenrohr in erhöhtem Maße der Fall war) geht es in Stickstoffdioxyd über und dieses spaltet dann das Jodkalium in bekannter Weise unter Abscheidung von Jod.

Bei einem anderen Versuche wurde unter Ersatz der Salzsäure durch verdünnte Schwefelsäure keine Jodausscheidung wahrgenommen, welche Tatsache die Bestätigung der obengemachten Beobachtung erwies. Auch beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff konnte keinerlei Färbung desselben mehr wahrgenommen werden.

Um über die Zusammensetzung des durch ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung gefällten Körpers vollkommen sicher zu sein, wurden je zwei Analysen von beiden Produkten durchgeführt. Der Körper wurde vorher über konzentrierter Schwefelsäure durch 14 Tage getrocknet. Die Bestimmung des Wismuts geschah auf gravimetrischen Wege als Phosphat,¹ die Wasserbestimmung geschah auf direkte Weise, indem eine gewogene Substanzmenge in einem trockenem Luftstrom erhitzt wurde und aus der Gewichtszunahme eines mit Chlorcalcium beschickten U-Rohres die Wassermenge berechnet wurde. Zu bemerken wäre noch, daß wegen des Nitratgehaltes der Substanz in den vorderen Teil der Glasröhre eine blanke Kupferspirale gelegt wurde, welche die Aufgabe hatte, etwaige Stickoxyde zu reduzieren.

Die Salpetersäurebestimmung erfolgte nach dem Verfahren von GOSSART und PELOUZE, welches auf der Oxydation einer salzsauren Ferrolösung von bekanntem Gehalt in Ferrilösung beruht. Das nichtoxydierte Ferroion wurde nach REINHARDT durch eine Kaliumpermanganatlösung bestimmt, von der 1 ccm 0.005794 g Fe entsprach.

Die Ergebnisse waren die folgenden:

Produkt I:	Produkt II:
93.5 % Bi_2O_3	93.02 % Bi_2O_3
3.65 % H_2O	3.75 % H_2O
2.86 % N_2O_5	2.92 % N_2O_5

Die Zusammensetzung des Produktes entspricht daher annähernd dem basischen Hydroxyd BiO.OH , welches enthält:

96.25 % Bi_2O_3
3.72 % H_2O .

¹ Zeitschr. analyt. Chem. 1906, 19.

Die Verunreinigung durch Salpetersäure rührt von dem Gehalt an basischem Wismutnitrat her.

Außerdem wurden noch Versuche angestellt, wobei an Stelle des Ammoniaks Natrium- oder Kaliumhydroxyd in Anwendung gebracht wurde; in diesem Falle erhielt ich ebenfalls schwachgelb gefärbte Körper von gleichem Aussehen, welche in schwefelsaurer Lösung kein Jod aus Jodkalium frei machten.

Zusammenfassung.

Der aus Wismutlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Flüssigkeit erhaltene Körper ist kein höheres Oxyd des Wismuts, sondern entspricht dem basischen Hydroxyd, dem die Formel BiO.OH zukommt. Außerdem fällt in geringer Menge basisches Wismutnitrat heraus, welcher Vorgang dann eintritt, wenn Wismutsalze in saurer Lösung mit Alkali versetzt werden.

*Wien, Laboratorium f. analyt. Chemie an d. k. k. technischen Hochschule,
im Mai 1906.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Mai 1906.

Über Borate.

Von

M. DUKELSKI.

Mit 2 Figuren im Text.

1.

Die Borate, welche auf nassem Wege entstehen, sind schon seit langer Zeit untersucht worden. Jedoch sind diesen Untersuchungen zwei Fehler gemein. 1. Die Zahlen für die vorhandenen Mengen der Borsäure sind nicht ganz sicher bestimmt worden, da die angewandten direkten Methoden meist ungenau waren, vielfach auch die Borsäure aus der Differenz bestimmt worden ist. 2. Es wurde immer nur die Zusammensetzung der festen Phase untersucht, ohne der flüssigen Phase nähere Aufmerksamkeit zu schenken. Da heutzutage die Borsäure in vielen Fällen sich sehr genau titrimetrisch bestimmen läßt,¹ so schien es mir zweckmäßig, ein sorgfältiges Studium der Gleichgewichte in den Systemen $\text{Me}_x\text{O}_y - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen vorzunehmen, wo $\text{Me} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{NH}_4, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Cu}, \text{Co}$ usw.

Vorliegende erste Mitteilung behandelt die K- und Na-Borate bei 30°.

Da Systeme mit drei Komponenten sowohl theoretisch, wie experimentell schon mehrfach untersucht worden sind,² so will ich hier auf die Theorie nicht eingehen.

¹ JONES, *Z. anorg. Chem.* **20**, 212. — STOCK, *Compt. rend.* **130**, 516.

² SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 81; **43**, 305; **55**, 1 u. a. — HOITSEMA, *Zeitschr. phys. Chem.* **17**, 651. — RUTTEN und VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **30**, 342. — VAN BEMMELEN, MEERBURG u. HUBER NODT, *Z. anorg. Chem.* **33**, 272. — MEERBURG, *Z. anorg. Chem.* **37**, 199; **45**, 1. — SCHREINEMAKERS und PHILIPPO, *Chemisch Weekblad* **1906**, Nr. 11. — COX, *Z. anorg. Chem.* **40**, 146. — PARSONS, *Z. anorg. Chem.* **42**, 250.

Für die Bestimmung der koexistierenden Phasen habe ich die „Restmethode“ von SCHREINEMAKERS benutzt. Es wurden bestimmte Mengen von Borsäure und Alkalihydroxydlösungen von bekanntem Gehalt in Glasfläschchen gebracht und die sorgfältig verschlossenen Flaschen im Thermostaten bei 30° solange geschüttelt, bis Gleichgewicht eingetreten war.¹ In den meisten Fällen genügten dazu 120 Stunden. Nach dem Schütteln blieben die Flaschen im Thermostaten in vertikaler Lage, damit der Niederschlag sich gut absetzen konnte. Dann wurden die Flaschen in ein großes Becherglas mit Wasser von 30° gebracht und mittels einer mit Filter versehenen und bis $35\text{--}40^{\circ}$ angewärmten Pipette ein Teil der Lösung in Wägegläschen abpipettiert; die übrige Flüssigkeit wurde soweit wie möglich von dem festen Rest entfernt. Lösung und feste Phase gelangten zur Analyse.

Die Zusammensetzung der Lösung, der ursprünglichen Mischung und der ausgeschiedenen festen Phase mit einem Teile der Lösung, des „Restes“ wurde in Gewichtsprozenten ausgedrückt und in ein Diagramm eingetragen; war der Versuch richtig ausgeführt, so mußten die betreffenden Punkte des Diagrammes auf einer Geraden liegen. Der Schnittpunkt solcher Konjugationsgeraden ergab die Zusammensetzung der reinen festen Phase. Letztere konnte auch analytisch ausgerechnet werden, wenn man die Gleichungen für die Geraden benutzte.²

Somit erlaubt diese Methode, die Zusammensetzung einer Verbindung zu ermitteln, ohne daß die Substanz selbst in reinem Zustand gewonnen zu werden braucht. In unserem Fall war sie besonders nützlich, um die Zusammensetzung der Salze $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu bestimmen, welche Salze eine an Alkali sehr reiche Mutterlauge besitzen.

Die Analyse der Alkaliborate bietet keine Schwierigkeiten. Zunächst wird Na_2O oder K_2O durch Titration mit HCl und Methylorange bestimmt, dann — in derselben Lösung — B_2O_3 durch Titration mit NaOH -Lösung in Gegenwart von Mannit und mit Phenol-Phtalein als Indikator. Für die Richtigkeit der Methode sind folgende Bedingungen zu beobachten: vollständiges Austreiben der Kohlensäure, genügender Zusatz von Mannit und nicht zu großes Volumen der

¹ Um sicher zu sein, daß Gleichgewicht vorhanden war, wurden mehrere Versuche auch mit Boraten, Alkali und Wasser als Ausgangsmaterial ausgeführt.

² SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 81; 50, 71.

zu titrierenden Lösung. Um dem Einfluss der Kohlensäure vorzubeugen, wurden die Proben vor der Titration der Borsäure aufgeköcht bei Benutzung eines Rückfluskkühlers. Mannit wurde in Form von kochend heißer Lösung zugegeben. Einige Vorversuche bestätigten die Zuverlässigkeit der Methode. Es wurde eine abgewogene Menge sorgfältig gereinigter Borsäure in einer bestimmten Menge kohlensäurefreier NaOH-Lösung von bekanntem Gehalt gelöst und titriert.

		Gefunden:
	Gelöst 0.1602 $B(OH)_3$	0.1603 $B(OH)_3$
	in Lösung, enthaltend 0.2156 Na_2O	0.2153 Na_2O
	Desgleichen 0.3114 $B(OH)_3$	0.3110 $B(OH)_3$
	0.1557 Na_2O	0.1552 Na_2O
Gelöst in Wasser:		
	Borsäureanhydrid 0.3087 B_2O_3	0.3084 B_2O_3
	„ 0.1947 „	0.1948 „
Gelöst in Wasser, aufgeköcht		
	und heiß titriert 0.2669 $B(OH)_3$	0.2665 $B(OH)_3$
Desgleichen aber abgekühlt ¹		
	und kalt titriert 0.3847 „	0.3841 „

Die Titerlösungen waren von verschiedener Stärke je nach der Konzentration der zu untersuchenden Proben. Die NaOH-Lösung wurde sowohl nach ganz reiner $B(OH)_3$, wie auch reinem geschmolzenen B_2O_3 eingestellt. Zur Titration gelangten Proben von 0.5 g bis 5.0 g Gewicht. Waren diese Proben sehr konzentriert, so wurden sie zunächst annähernd mit starker Titerlösung neutralisiert, der Endpunkt aber wurde immer mit $\frac{1}{10}$ n.-Lösung bestimmt. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, einen scharfen Neutralisationspunkt zu erreichen, ohne das Volumen der untersuchten Lösung unnütz zu vergrößern.

Um die Bezeichnungen für die Salze zu verkürzen, will ich im folgenden Symbole benutzen, bestehend aus einem chemischen Zeichen mit drei Ziffern, z. B. K_{1-2-4} , wo das chemische Zeichen das Metall des betreffenden borsauren Salzes angeben soll, die Ziffern aber die Anzahl der Anteile der drei Komponenten in der Reihenfolge $Me_xO_y - n B_2O_3 - m H_2O$; so wird Na_{1-1-4} das Salz $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ bezeichnen, K_{1-5-8} das Salz $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$ usw.

¹ Um bei der Abkühlung die CO_2 fern zu halten, wurde der Kolben geschlossen und mit einem Natronkalkrohr versehen.

2.

Kaliumborate bei 30°.

Die aus früheren Untersuchungen bekannten Kaliumborate sind die folgenden:

K ₁₋₁₋₃	ATTERBERG, <i>Övers. af. Sv. Vet. Akad. Förh.</i> 1874, No. 6, S. 16; auch <i>Z. anorg. Chem.</i> 48, 367.
K ₁₋₂₋₄	„ <i>Z. anorg. Chem.</i> 48, 367.
K ₁₋₂₋₅	LAURENT, <i>Ann. chim. phys.</i> [3] 67, 218.
K _{1-2-5.5}	ATTERBERG, l. c.
K ₁₋₂₋₆	LAURENT, <i>Lieb. Ann.</i> 76, 259.
Triborate,	SCHIFF, <i>Ann. Pharm.</i> , Suppl. 5, 175.
K ₁₋₃₋₅	REISSIG, <i>Lieb. Ann.</i> 127, 37.
K ₁₋₃₋₈	LAURENT, <i>Ann. chim. phys.</i> [3] 67, 217.
K ₁₋₅₋₈	RAMMELBERG, <i>Pogg. Ann.</i> 95, 199.
K ₁₋₆₋₁₀	LAURENT, l. c.
K ₅₋₂₄₋₄₃	„ <i>Compt. rend.</i> 29, 55.
K ₅₋₂₄₋₅₅	„ <i>Lieb. Ann.</i> 76, 259.

Die Untersuchung der Gleichgewichte im System K₂O — B₂O₃ — H₂O bei 30° hat ergeben, daß bei dieser Temperatur in stabiler Form nur die Salze K_{1-1-2.5}, K₁₋₂₋₄ und K₁₋₅₋₈ existieren.

Die gewonnenen Resultate sind in Tabelle 1 zahlenmäßig und im Dreiecksdiagramm Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Die Figur bietet nur ein Schema, da der Maßstab ein sehr kleiner ist. Bei der Untersuchung selbst wurde ein Diagramm benutzt, wo 1 mm gleich war 0.1 %.

(S. Tabelle 1, S. 42.)

Daß die betreffenden Salze die angegebenen Zusammensetzungen haben, sieht man schon aus der graphischen Darstellung der Resultate. Man kann aber die Schnittpunkte der Geraden auch ausrechnen. So haben wir für Versuch

$$\text{Nr. 3: } \frac{x - 46.36}{y - 0.91} = \frac{46.13 - 46.36}{9.02 - 0.91}; \text{ für}$$

$$\text{Nr. 10: } \frac{x - 24.84}{y - 17.63} = \frac{30.02 - 24.84}{21.70 - 17.63},$$

woraus sich leicht findet $x = 45.38$, $y = 33.64$.

Ebenso aus Nr. 5 und Nr. 10 würden wir finden: $x = 45.43$, $y = 33.74$.

Ein Salz $K_{1-1-2-5}$ würde fordern:

$$x = 45.05, \quad y = 33.44.$$

Tabelle 1.

Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	Gew.-% K_2O	B_2O_3	K_2O	B_2O_3	
1	47.50	—	—	—	$KOH \cdot 2H_2O$
2	46.45	0.72	—	—	„
3	46.36	0.91	46.13	9.02	$K_{1-1-2-5}$
4	40.51	1.25	41.62	9.71	„
5	36.82	1.80	39.90	13.19	„
6	36.72	1.85	39.51	12.88	„
7	32.74	3.51	37.22	14.58	„
8	29.63	6.98	35.05	17.92	„
9	26.89	12.12	33.40	19.71	„
10	24.84	17.63	30.02	21.70	„
11	23.30	18.19	26.84	31.49	K_{1-2-4}
12	16.21	13.10	25.12	33.18	„
13	11.78	9.82	20.57	26.43	„
14	9.18	8.00	22.38	31.30	„
15	6.22	9.13	20.87	31.06	„
16	7.79	13.20	22.40	33.87	„
17	7.73	13.37	22.21	36.24	$K_{1-2-4} + K_{1-5-8}$
18	7.81	13.28	17.50	34.18	„
19	7.67	13.19	16.32	37.64	„
20	7.71	13.21	11.49	34.81	K_{1-5-8}
21	7.63	13.28	12.51	40.52	„
22	3.42	7.59	10.77	37.35	„
23	1.80	4.15	5.88	20.00	„
24	0.80	3.05	—	—	„
25	0.51	3.19	10.81	40.89	„
26	0.33	4.58	7.72	34.21	$K_{1-5-8} + B(OH)_3$
27	0.38	4.51	5.63	36.02	„
28	0.31	4.46	3.91	30.68	„
29	0.28	4.36	0.18	15.11	$B(OH)_3$
30	—	3.54	—	—	„

Aus den Versuchen Nr. 11 und Nr. 15 finden wir $x = 30.83$, $y = 45.72$, was mit $x = 30.76$ und $y = 45.71$, welche das Salz K_{1-2-4} fordert, ausgezeichnet stimmt.

Dieses Salz wurde auch dargestellt und die Analyse ergab:

Angew. Substanz	K ₂ O		B ₂ O ₃	
	g	%	g	%
0.3240	0.0998	30.80	0.1479	45.65
0.4010	0.1231	30.71	0.1833	45.72
0.5472	0.1682	30.73	0.2508	45.83
0.5992	0.1844	30.76	0.2758	45.86
	Mittel:	30.75		45.77
	Berechnet für K ₁₋₂₋₄	30.78		45.71

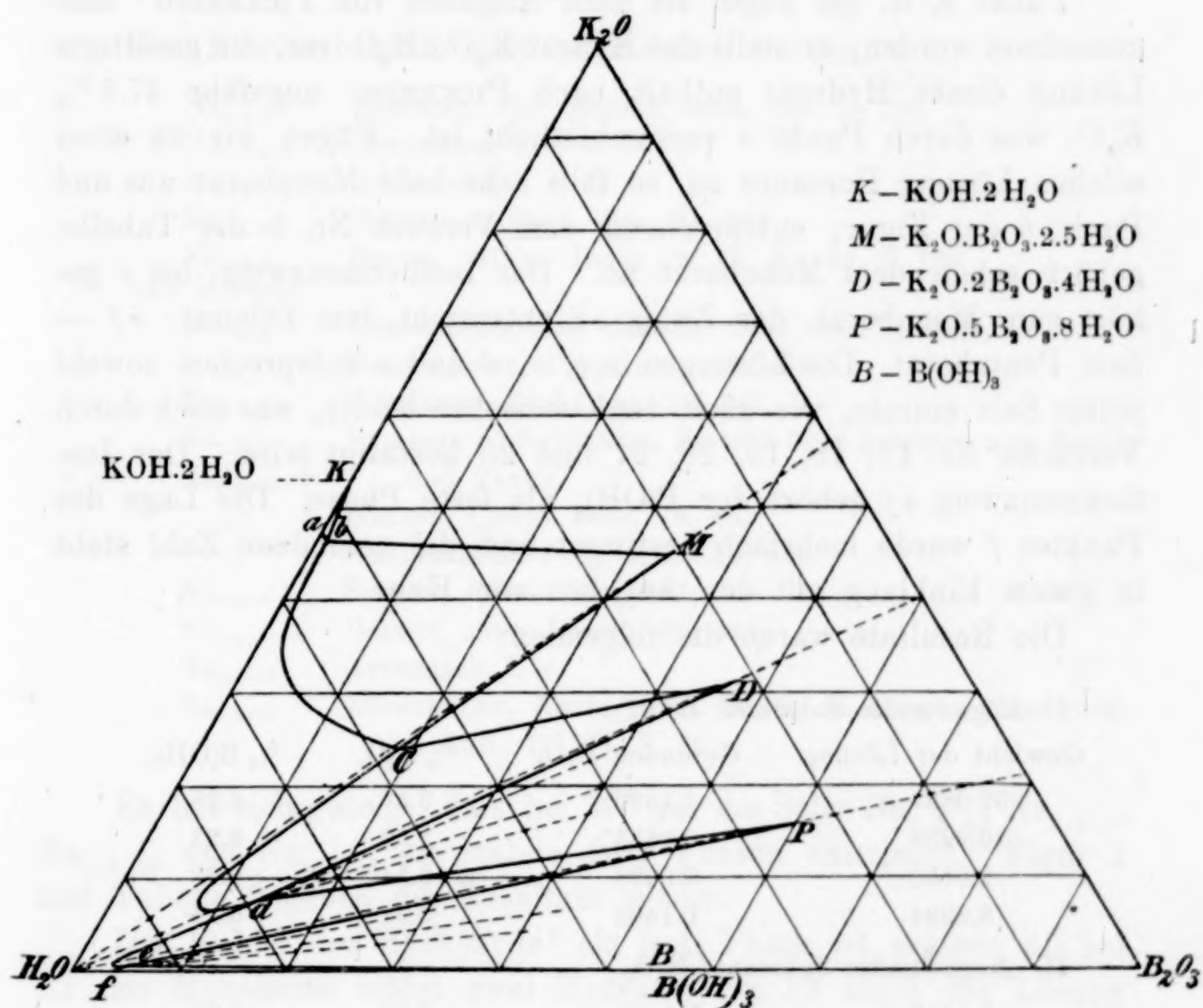


Fig. 1.

Ebenso ergaben Versuche Nr. 20 und 25 $x = 15.90$ und $y = 60.00$, wo die Theorie für K₁₋₅₋₈ $x = 16.03$ und $y = 59.49$ fordert. Das reine Salz hatte folgende Zusammensetzung:

(S. Tabelle, S. 44.)

Die Existenzgebiete der drei Salze lassen sich leicht an Hand der Tabelle 1 und Figur 1 verfolgen.

Angew. Substanz	K ₂ O		B ₂ O ₃	
	g	%	g	%
0.7420	0.1194	16.09	0.4408	59.41
1.1082	0.1788	16.13	0.6586	59.42
2.0064	0.3230	16.10	1.1906	59.34
		Mittel:	16.11	59.39
		Berechnet für K ₁₋₃₋₈	16.02	59.49

Punkt K in der Figur ist nach Angaben von PICKERING¹ aufgezeichnet worden; er stellt das Hydrat K₂O.2H₂O vor, die gesättigte Lösung dieses Hydrats enthält nach PICKERING ungefähr 47.5 % K₂O, was durch Punkt *a* versinnbildlicht ist. Fügen wir zu einer solchen Lösung Borsäure zu, so fällt sehr bald Monoborat aus und Punkt *b* der Figur, entsprechend dem Versuch Nr. 3 der Tabelle, gehört schon dem Monoborat an. Der Isothermenzweig bis *c* gehört zum Monoborat, der Zweig *cd* entspricht dem Diborat, *ef* — dem Pentaborat. Die Lösungen in *b*, *c*, *d* und *e* entsprechen sowohl jedem Salz einzeln, wie auch den Gemischen beider, was auch durch Versuche Nr. 17, 18, 19, 26, 27 und 28 bestätigt wird. Der Isothermenzweig *ef* gehört der B(OH)₃ als feste Phase. Die Lage des Punktes *f* wurde mehrfach bestimmt und die gefundene Zahl steht in gutem Einklang mit den Angaben von HERZ.²

Die Resultate waren die folgenden:

I. Angewandte Substanz: B(OH)₃.

Gewicht der Lösung	Gefunden B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃	% B(OH) ₃
32.0834 g	1.1390	3.55	6.28
10.9258	0.3853	3.52	6.23
2.8150	0.0998	3.54	6.26
3.9994	0.1402	3.51	6.21

II. Angewandte Substanz: B₂O₃.

5.1418 g	0.1831	3.56	6.30
8.2032	0.2912	3.55	6.28

Mittel: 3.54 6.26

Außer den beschriebenen Boraten existieren bei anderen Temperaturen wahrscheinlich noch andere, die von verschiedenen Autoren

¹ Journ. Chem. Soc. 63, 890.

² Z. anorg. Chem. 33, 355.

angegeben worden sind. Auch ich habe von dem Diborat noch zwei Hydrate, nämlich K_{1-2-5} und K_{1-2-8} ¹ in sehr guten Kristallen erhalten. Eine Bestimmung der Isothermen für andere Temperaturen und vollständige Löslichkeitsbestimmungen sollen noch vorgenommen werden, um die Zusammensetzung, die Existenzgebiete und Übergänge der verschiedenen Salze festzustellen.

3.

Natriumborate bei 30°.

Von Natriumboraten sind beschrieben worden:

Na_{1-1-4}	BENEDIKT, <i>Ber. deutsch. chem. Ges.</i> 7, 700.
$Na_{1-1-4.5}$	ATTERBERG, l. c.
$Na_{1-1-5.5}$	ATTERBERG, l. c.
Na_{1-1-8}	BERZELIUS, <i>Pogg. Ann.</i> 34, 566.
Na_{1-1-8} (als Mineral)	BECCI, <i>Sillim. Journ.</i> [2] 19, Nr. 55, S. 120.
Na_{1-1-8}	DITSCHNER, <i>Ber. deutsch. chem. Ges.</i> 7, 402.
„	RAMMELSBERG, <i>Pogg. Ann.</i> 49, 460.
Na_{1-2-4}	SCHWEIZER, <i>Lieb. Ann.</i> 76, 267.
Na_{1-2-5}	PELLERIN u. SOUBEIRAN, Bericht über Arbeiten von BURON und PAYEN.
Na_{1-2-10}	
„	GERNEZ, <i>Compt. rend.</i> 78, 68.
„	RAMMELSBERG, <i>Pogg. Ann.</i> 49, 460.
Na_{1-3-x}	SPIEGEL, <i>Chem. Ztg.</i> 1904, 750.
Na_{1-4-10}	BOLLEY, <i>Ann. Pharm.</i> 68, 122.
Na_{1-5-10}	ATTERBERG, l. c.
Na_{1-6-12}	TÜNNERMANN, <i>Kastn. Arch.</i> 20, 8; L. GMELIN, Handbuch, 5. Aufl., Bd. II, S. 83.

Es hat sich gezeigt, daß bei 30° nur die Salze Na_{1-1-4} , Na_{1-1-8} , Na_{1-2-10} und Na_{1-5-10} als stabile feste Phasen existieren. Figur 2 und Tabelle 2 geben die Resultate wieder.

Das Gebiet des Hydroxyds² als feste Phase ist größer, als bei K; das Monoborat bildet zwei Hydrate; Nr. 13 stellt die Lösung vor, die im Gleichgewicht mit Gemischen der beiden Hydrate ist. Es ist auch geglückt, ein metastabiles Gleichgewicht für Na_{1-1-4} zu

¹ Die Analysen ergaben für:

1. K_{1-2-5}		2. K_{1-2-8}	
% K_2O	% B_2O_3	% K_2O	% B_2O_3
Gefunden: 28.99	43.05	24.86	37.08
Berechnet: 29.08	43.17	24.92	37.00

² Nach PICKERING $NaOH.H_2O$, was auch mit Versuch Nr. 3 im Einklang steht.

Tabelle 2.

Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	Gew.-% Na ₂ O	B ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	
1	42.00	—	—	—	NaOH.H ₂ O
2	40.85	2.71	—	—	"
3	41.37	5.10	43.54	4.19	"
4	38.85	5.55	37.20	11.18	Na ₁₋₁₋₄
5	34.44	3.73	33.52	10.80	"
6	29.39	2.51	29.63	10.11	"
7	28.61	2.38	—	—	"
8	27.78	2.44	28.88	15.39	"
9	26.13	2.75	27.85	15.21	"
10	25.08	2.98	—	—	"
11	23.00	3.82	24.91	11.60	"
12	16.61	13.69	21.29	20.64	"
13	21.58	4.63	24.52	19.04	Na ₁₋₁₋₄ + Na ₁₋₁₋₈
14	20.58	4.69	21.61	16.59	Na ₁₋₁₋₈
15	18.31	4.97	20.82	17.13	"
16	15.32	6.21	19.70	17.84	"
17	13.25	8.18	18.55	17.84	"
18	12.39	9.12	18.05	18.17	"
19	8.85	10.49	11.72	20.62	Na ₁₋₂₋₁₀
20	5.81	6.94	10.82	21.31	"
21	4.00	4.76	8.33	16.19	"
22	1.88	2.41	7.31	15.50	"
23	1.38	5.16	7.16	17.44	"
24	1.84	7.36	—	—	"
25	2.02	7.79	6.24	16.38	"
26	2.40	9.48	7.10	18.68	"
27	4.08	17.20	8.96	29.20	Na ₁₋₂₋₁₀ + Na ₁₋₅₋₁₀
28	3.79	15.84	5.68	28.19	Na ₁₋₅₋₁₀
29	3.47	13.30	6.46	33.11	"
30	2.26	12.14	5.21	29.19	"
31	1.99	11.84	5.74	39.66	Na ₁₋₂₋₁₀ + B(OH) ₃
32	1.86	11.78	1.18	30.04	B(OH) ₃
33	1.81	11.18	1.06	28.78	"
34	0.64	6.11	0.31	31.19	"
35	—	3.54	—	—	"

beobachten, wie man es aus Versuch Nr. 12 sieht. Der Zweig für Na₁₋₅₋₁₀ ist außerordentlich klein und da die Konjugationslinien sehr spitz zulaufen, so kann der Schnittpunkt keinen sicheren Schluß über die Zusammensetzung des Salzes geben. Daher wurde ver-

sucht, das Salz im reinen Zustand zu gewinnen, zu diesem Zwecke wurde eine Mischung mit 21 % B_2O_3 und 4 % Na_2O hergestellt.

Dieses Gemisch wurde mehrere Tage im Thermostaten geschüttelt und so gelang es in der Tat, das Salz zu erhalten.

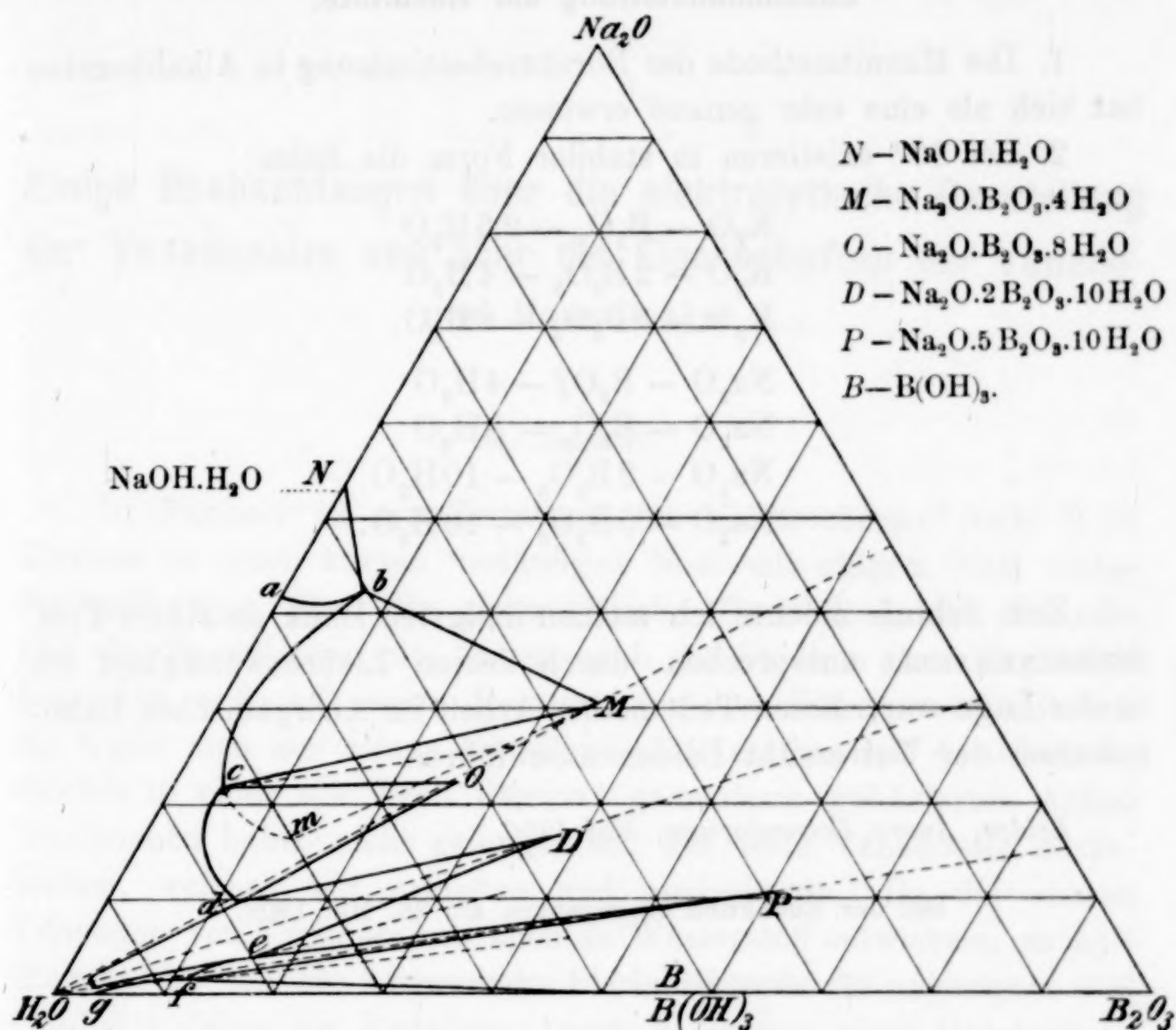


Fig. 2.

Die dargestellten Natriumborate hatten folgende Zusammensetzungen:

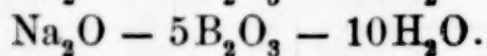
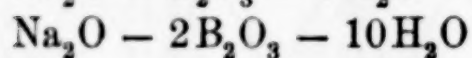
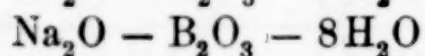
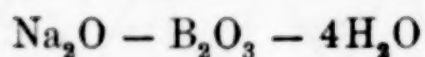
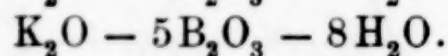
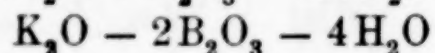
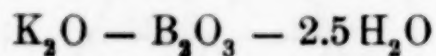
Salz	Angew. Substanz	Na_2O		B_2O_3		Mittel		Berechnet	
		g	%	g	%	Na_2O	B_2O_3	Na_2O	B_2O_3
Na_{1-1-8}	1.2418	0.2782	22.40	0.3125	25.16	22.42	25.20	22.49	25.35
	0.8173	0.3125	22.44	0.2064	25.25				
Na_{1-2-10}	1.5140	0.2444	16.14	0.5535	36.56	16.16	36.58	16.25	36.64
	0.8850	0.1432	16.17	0.3240	36.61				
Na_{1-5-10}	0.8644	0.0895	10.35	0.5095	58.94	10.36	59.03	10.47	59.11
	0.7536	0.0781	10.37	0.4456	59.13				

Auch bei Natriumboraten müssen noch weitere Versuche gemacht werden, um eine vollständige Kenntnis der Salze zu erhalten.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Mannitmethode der Borsäurebestimmung in Alkaliboraten hat sich als eine sehr genaue erwiesen.

2. Bei 30° existieren in stabiler Form die Salze:



Zum Schluss möchte ich meinen innigsten Dank an Herrn Prof. SCHREINEMAKERS aussprechen, durch dessen Liebenswürdigkeit ich in der Lage war, diesen Teil meiner Arbeit im Anorganischen Laboratorium der Universität Leiden auszuführen.

Leiden, Anorg. Laboratorium, Mai 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 1906.

Einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanadosalze und über die Eigenschaften der Vanado- und Vanadisalze.

Von

L. MARINO.¹

In Nummer 12 der Zeitschrift für Elektrochemie² teilt T. J. RUTTER in einer kurzen vorläufigen Note mit obigem Titel einige Beobachtungen über die elektrolytische Darstellung der Vanado- und der Vanadisalze mit; er hat auch das Studium ihrer Oxydation begonnen und will seine Resultate in der Folge veröffentlichen. Es ergibt sich aus seiner Mitteilung, daß es ihm mit der Methode, die ich in einer mit Prof. PICCINI³ gemeinsam publizierten Arbeit beschrieben habe, nicht gelungen ist, das feste Vanadosalz darzustellen, welches wir erhielten und analysierten. Da die sauren Lösungen von Vanadosalzen spontan Wasserstoff entwickeln, so hält RUTTER die von uns angewandte Platinelektrode für ungeeignet und empfiehlt daher die Reduktion unter Benutzung einer Quecksilberkathode auszuführen. Auf diese Weise soll eine höhere Überspannung ausgebildet werden und die Reduktion viel leichter von statten gehen; RUTTER konnte so, bei Gegenwart von Ammoniumsulfat, schnell und in beliebiger Ausbeute das Doppelsulfat $\text{VSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gewinnen.

Da ich mich⁴ seit einiger Zeit ebenfalls mit dieser Frage gelegentlich einer Untersuchung über die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins beschäftige, deren Resultate ich erst nach völliger Überwindung gewisser technischer

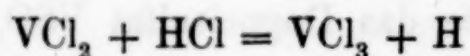
¹ Ins Deutsche übertragen von R. J. MEYER.

² RUTTER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 12 (1906), 230.

³ PICCINI und MARINO, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 55.

⁴ MARINO, *Z. anorg. Chem.* 32 (1902), 71.

Schwierigkeiten publizieren möchte, so will ich nur bemerken, daß sich die Reduktion schwefelsaurer Lösungen in kürzester Zeit und mit bester Ausbeute auch mit einer Platinkathode vollzieht, so daß es vollständig überflüssig erscheint, Metalle anzuwenden, die zur Erzeugung einer Überspannung befähigt sind. Wählt man eine geeignete Konzentration (5—60 % Vanadylsulfat) und eine Badspannung von 4—5 Volt, sorgt man ferner dafür, daß die Lösung sich nicht wesentlich erwärmt und vermeidet man schließlich einen größeren Säureüberschuß, so erhält man nach Zufügung des Alkalisulfats sowohl das Kalium- als auch das Ammoniumdoppelsalz in kristallisiertem Zustande aus derselben Elektrolytlösung. Hieraus folgt, daß eine blanke Platinelektrode die Reduktion nicht hindert, wenn die Lösung schwefelsauer ist; deutlicher wird ihr Einfluß dagegen in chlorwasserstoffsauren Lösungen: die violette Lösung wird bei Gegenwart auch eines nicht platinieren Platinbleches sehr schnell grün, während eine stürmische Wasserstoffentwicklung auftritt. Diese Beobachtung ist bereits in meiner Arbeit erwähnt; in Analogie hiermit hat PETERS¹ dieselbe Erscheinung am Chromochlorid konstatieren können. Trotzdem halten sich die violetten Lösungen, so lange der Strom nicht unterbrochen wird, sehr gut, vorausgesetzt, daß man die sich allmählich erschöpfende Säure ersetzt. Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß die Schwierigkeiten bei der Reduktion weniger durch die geringe Überspannung an der Platinkathode verursacht werden, als vielmehr durch die rein chemischen Einflüsse, die von seiten der Vanadosalze begünstigend auf die Wasserzersetzung einwirken und vor allen Dingen durch den Einfluß des Sauerstoffs, der zweifellos sehr bedeutungsvoll ist. So ist beispielsweise die Konzentration der Chlorwasserstoffsäure von größter Bedeutung für den Verlauf der Reduktion, da die Umwandlung in das Trichlorid nach der Gleichung:



erfolgt.

Ist die Lösung annähernd neutral, so beobachtet man braune Flocken des Oxychlorids auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und die Zersetzung geht bedeutend langsamer vor sich. Die Verwendung einer Quecksilberkathode würde daher höchstens den Vorteil haben, die Stromausbeute ein wenig zu steigern.

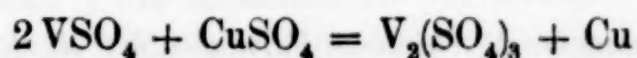
RUTTER bestätigt ferner die stark reduzierenden Eigenschaften

¹ PETERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 26, 216.

der Vanadosalze, die ich beschrieben habe und fügt noch die Beobachtung hinzu, daß die sauren Lösungen der Vanadosalze Bromsilber zu reduzieren vermögen. In bezug hierauf möchte ich auf eine Stelle meiner Mitteilung hinweisen, die sich auf Seite 69 derselben findet: „Die Salze des Zinns, Silbers, Goldes, Platins, Quecksilbers werden durch Vanadosulfat zu den betreffenden Metallen reduziert.“ Aus folgendem ergibt sich, weshalb ich der besonders grofsen Empfindlichkeit der Silbersalze keine weitergehende Aufmerksamkeit zugewendet habe.

Ich bediente mich zum Zwecke der Identifizierung der Vanadosalze des Kupfersulfats, aus dessen Lösung metallisches Kupfer gefällt wird; statt dessen empfiehlt RUTTER Silbersulfat anzuwenden, das selbst in sehr verdünnten Lösungen einen Niederschlag gibt, während ebenso verdünnte Lösungen von Kupfersulfat unempfindlich gegen Vanadosalze sind. Allerdings erhöht nach RUTTER die Gegenwart des Kupfersalzes die Empfindlichkeit der Reaktion, so daß man Spuren von Vanadosalzen nachweisen kann, wenn man zur Lösung zuerst Silbersulfat und dann einen Tropfen Kupfersulfatlösung zufügt.

Hierzu muß erwähnt werden, daß bei der Reaktion der Vanadosalze mit Kupfersulfat unter Abscheidung von metallischem Kupfer Vanadisulfat nach der Gleichung:



entsteht und das letzteres durch das Silbersulfat von V^{III} zu V^{IV} unter Ausfällung von metallischem Silber oxydiert werden kann. Diese Fällung entsteht nun bei geringen Mengen erst nach einigen Minuten, erscheint jedoch sofort, wenn man einige Tropfen Kupfersulfat zusetzt.

Die Silbersulfatprobe kann daher für den Nachweis von Vanaditionen in den beiden genannten Oxydationsstufen dienen, doch gibt sie keine sichere Antwort auf die Frage, ob es sich um Vanado- oder um Vanadiionen handelt.

Allenfalls liesse sich das aus der gröfseren oder geringeren Geschwindigkeit ableiten, mit der das Silbersalz reduziert wird, insofern bei Gegenwart von Vanadosalz der Silberniederschlag sofort entsteht, während er sich langsam ausscheidet, wenn allein Vanadisalz zugegen ist.

Benutzt man dagegen Kupfersulfat, so wird nur soviel Kupfer ausgeschieden, bis nur noch Spuren von Vanadosalz vorhanden

sind — man kann also auf diese Weise eine quantitative Bestimmung ausführen — und zwar ist die Reaktion um so empfindlicher, je weniger Säure die Lösung enthält und je vollständiger das zur Lösung verwendete Wasser von Luft befreit wurde.

Übrigens ist die Empfindlichkeit der Silbersulfatprobe der der Kupfersulfatreaktion nur wenig überlegen; verdünnt man nämlich nach der vollständigen Abscheidung des metallischen Kupfers die Flüssigkeit ein wenig, so gibt Silbersulfat kaum noch eine merkbare Reaktion. Bei stärkerer Verdünnung bleibt die Reaktion zunächst aus, doch beginnt die Ausscheidung des Silberniederschlags nach einigen Minuten, wenn das Vanadisalz mit seiner geringeren Tendenz zur Oxydation seinen Einfluss geltend macht. Diese Oxydation wird bei Gegenwart von Kupfersulfat beschleunigt, wie ja auch RUTTER beobachtet hat.

Ich bin demnach der Ansicht, daß die von RUTTER empfohlene Modifikation der Reaktion auf Vanadosalze nicht annehmbar ist, da sie zu Irrtümern führen kann, insofern Silbersulfat mit Vanadisalzen reagiert.

Es folgt hieraus, daß zur Charakterisierung der Vanadosalze das Kupfersulfat das Spezialreagens bleiben wird, besonders aus dem Grunde, weil es zur quantitativen Bestimmung in den Fällen dienen kann, in denen Permanganat nicht anwendbar ist.

Florenz, Laboratorio di chimica Farmaceutica di R. Istituto di Studi Superiori, 31. März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1906.

Zur Kenntnis der Chromsäure als Oxydationsmittel I.

Von

KARL SEUBERT und J. CARSTENS.

Vor einigen Jahren hat der eine von uns (S.) in Gemeinschaft mit A. HENKE¹ die Einwirkung von Kaliumbichromat auf Kaliumjodid bei Anwesenheit von freier Säure in ihrer Abhängigkeit von Zeit, Verdünnung und dem gegenseitigen Mengenverhältnis von Chromat, Jodid und freier Säure eingehend untersucht und das für die jodometrische Bestimmung der Chromate Wesentliche aus der großen Menge der Versuchsergebnisse mitgeteilt. Wir gelangten damals zu dem Schluss, daß bei geeigneter Ausführung die jodometrische Bestimmung der Chromsäure in bezug auf Genauigkeit der Ergebnisse, wie auch Schnelligkeit der Ausführung allen Anforderungen der analytischen Praxis genügt. Später wurde (von S. und KLJATSCHKO²) die Reaktion in der etwas vereinfachten Form untersucht, daß statt Kaliumbichromat freie Chromsäure, bzw. eine Auflösung von Chromtrioxyd, statt Kaliumjodid freier Jodwasserstoff zur Anwendung gelangte; Zeit, Konzentration und die Menge der zugesetzten „indifferenten“ freien Mineralsäuren (Salzsäure und Schwefelsäure) wurden wie früher variiert. Wie vorausszusehen, war der Reaktionsverlauf in allen Stücken demjenigen zwischen Chromat und Jodid bei Anwesenheit von freien starken Säuren analog, abgesehen von einer kleinen Beschleunigung bei Verwendung von Chromsäure und Jodwasserstoff, der sich durch den etwas höheren Gehalt der Lösung an Wasserstoffionen erklärt.

Die vorliegende Abhandlung³ beschäftigt sich mit der Frage der

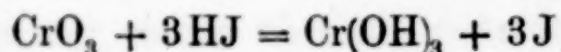
¹ Diplomarbeit, Hannover 1900. Auszug in *Zeitschr. angew. Chem.* 1900, 1147.

² Diplomarbeit, Hannover 1902.

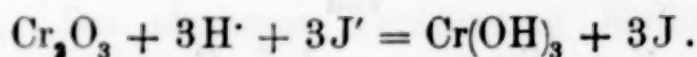
³ Auf meine Veranlassung hat Herr J. CARSTENS diese und verwandte Reaktionen bearbeitet und die Ergebnisse in seiner Inauguraldissertation (Hannover 1903) zusammengestellt; die vorliegende Mitteilung ist ein Auszug aus einem Teile der kleinen Schrift. S.

Ordnung der Reaktion zwischen Chromat und Jodid.

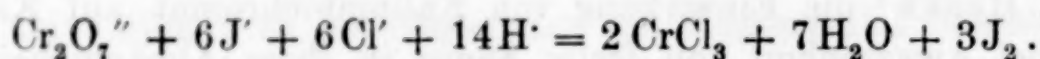
Die Reaktion zwischen Chromaten und Jodiden bei Gegenwart von Säuren gehört nach der üblichen Schreibweise zu den hochmolekularen, denn selbst wenn man die einfachste Form wählt:



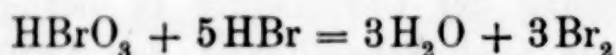
ist sie vierter, in Ionen geschrieben aber siebenter Ordnung:



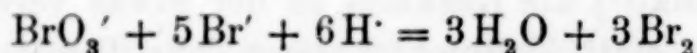
Will man jedoch das Endergebnis in der Gleichung zum Ausdruck bringen, so rückt sie in noch weit höhere Ordnungen auf, z. B.:



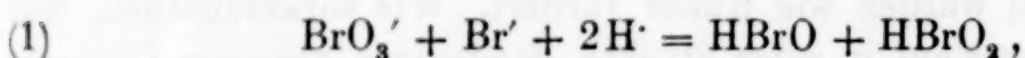
Nun sind aber nach unserer heutigen Auffassung Reaktionen höherer Ordnung sehr selten und die scheinbar hochmolekularen Reaktionen spielen sich in der Regel in uni-, bi- oder (schon recht selten) trimolekularen Zwischenreaktionen, also stufenweise ab.¹ So ist beispielsweise die bekannte Reaktion



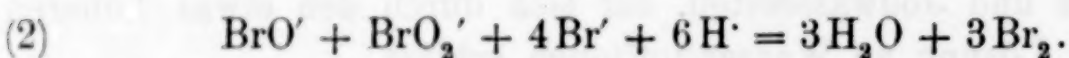
nicht sechster oder, wie die Ionenformel



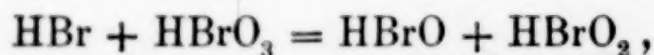
fordert, gar zwölfter Ordnung, sondern nach JUDSON und WALKER² nur vierter Ordnung oder quadrimolekular und verläuft vermutlich in erster, meßbarer Phase nach der Gleichung:



welch letztere Reaktionsprodukte sich dann mit nicht zu messender Raschheit mit Bromwasserstoff zu freiem Brom umsetzen:



Nach der älteren Schreibweise würde die Reaktion (1) nur zweiter Ordnung sein:

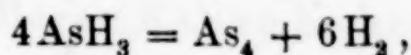


was jedoch mit dem Ergebnis der Messungen nicht stimmt.

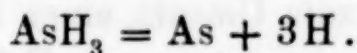
¹ Vergl. NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 551.

² Journ. Chem. Soc. 1898, 410; s. a. NERNST, l. c.

Es darf wohl bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß in den meisten Lehrbüchern die Definition der Ordnung einer Reaktion an einem Widerspruch leidet. So sind nach NERNST¹ „Reaktionen, durch deren Fortschritt die Konzentration von n -Molekülgattungen geändert wird, n -molekulare“, also wird beispielsweise bei einer unimolekularen Reaktion nur eine Molekülgattung in ihrer Konzentration wesentlich geändert. Im Widerspruch damit wird jedoch (auf S. 554) erörtert, daß der Zerfall des Arsenwasserstoffs in seine Elemente eigentlich als quadrimolekular vor auszusehen wäre, gemäß der Gleichung:



daß er jedoch nach seinem Geschwindigkeitskoeffizienten nur unimolekular verläuft:



Wie man sieht, handelt es sich aber in beiden Fällen doch nur um ein und dieselbe Molekülgattung, nämlich AsH_3 , aber die relative Zahl der am Umsatz beteiligten Molekeln ist verschieden.

Ähnlich wird (auf S. 550) als Beispiel einer trimolekularen Reaktion nach NOYES die Umsetzung aufgeführt:



während es sich hierbei nur um zwei Molekülgattungen (Fe^{+++} und Sn^{++}), aber um drei Molekeln (2Fe^{+++} und 1Sn^{++}) handelt.

Die Ordnung einer Reaktion wird somit nicht durch die Anzahl der Molekülgattungen, sondern durch die relative Zahl der beim Umsatz nach äquivalenten Mengen verbrauchten Molekeln (bzw. Ionen) bedingt.²

Die Bestimmung der Ordnung einer Reaktion ermöglicht dann, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, einen Einblick in ihren Verlauf und Mechanismus; eine gewisse Unsicherheit der Methode liegt eben darin, daß sie nur über die Zahl, aber nicht, oder doch nur in begrenztem Maße, über die Art der an der Reaktion be-

¹ Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 542.

² RIMBACH definiert in LOTHAR MEYERS „Grundzügen der theoretischen Chemie“, 3. Aufl., auf S. 189 die unimolekulare Reaktion richtig als Umwandlung einer einzigen Molekel, auf S. 192 und 193 aber die bi- und trimolekularen Reaktionen als solche von zwei, bzw. drei Molekelarten.

teiligten Molekeln Auskunft gibt und namentlich über die Natur der entstehenden Produkte gar nichts aussagt, so daß sich nicht selten verschiedene Auffassungen des Reaktionsverlaufes darbieten.

Die Ordnung einer Reaktion läßt sich bestimmen aus ihrem Geschwindigkeitskoeffizienten; derselbe wird für äquivalente Mengen durch folgende Ausdrücke dargestellt:¹

$$\text{Für unimolekulare Reaktionen: } \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

$$\text{für bimolekulare Reaktionen: } \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a},$$

$$\text{für trimolekulare Reaktionen: } \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \text{ usw.}$$

Die Zeit, deren es zum Umsatz eines bestimmten Anteils x der wirkenden Stoffe bedarf, ist im ersten Falle unabhängig von der Anfangskonzentration a , im zweiten ist sie derselben umgekehrt proportional, im dritten dem Quadrate derselben und allgemein bei einer n -molekularen Reaktion der $(n-1)$ ten Potenz umgekehrt proportional.

Ferner gibt die OSTWALDSche „Methode der Isolation“ uns ein weiteres Mittel zur Bestimmung der Reaktionsordnung an die Hand.

Sind alle reagierenden Stoffe bis auf einen in großem Überschuß vorhanden, so ist die relative Konzentrationsänderung aller dieser Stoffe gegen die des einen zu vernachlässigen und für die Wirkung des letzteren gilt dann die Gleichung:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{C_2^{n-1}}{C_1^{n-1}}.$$

Hier sind C_1 und C_2 verschiedene Anfangskonzentrationen des betreffenden Stoffes (bei gleicher Anfangskonzentration aller übrigen Stoffe) und t_1 und t_2 sind die zu gleichem prozentualen Umsatze gehörigen Zeiten. Für $n=1$ sind diese Zeiten also unabhängig von der Konzentration des Stoffes, für $n=2$ sind sie ihr umgekehrt proportional usw., und die Reaktion heißt dann erster, zweiter usw. Ordnung in bezug auf diesen isolierten Stoff.

Es läßt sich also für jeden einzelnen beteiligten Stoff ermitteln, in welcher Molekelzahl er sich an der Reaktion beteiligt.

¹ Siehe NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 553.

Die Ausführung der Versuche

geschah (wie in den früheren Arbeiten S. 53 mit HENKE und KLJATSCHKO) in der Weise, daß die reagierenden Stoffe in stark verdünnter, meist nur $\frac{1}{100}$ molarer Lösung zusammengebracht und nach Ablauf der Versuchszeit die Menge des freigewordenen Jods durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ n.-Natriumthiosulfat und Zurückmessen des Überschusses an letzterem mit $\frac{1}{100}$ n.-Jod bestimmt wurde.

Es wurden daher folgende Lösungen hergestellt:

a) $\frac{1}{60}$ molares Kaliumbichromat,¹

4.9083 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter enthaltend. Das Salz war zweimal umkristallisiert und vor dem Abwiegen in üblicher Weise scharf getrocknet.

b) $\frac{2}{60}$ molares Chromtrioxyd,

3.337 g CrO_3 im Liter enthaltend. Die Lösung wurde zunächst etwas konzentrierter hergestellt und dann in 50 ccm der Chromgehalt gewichtsanalytisch bestimmt. Bei der endgültigen Verdünnung wurde der Durchschnitt dreier gut übereinstimmender Analysen zugrunde gelegt. Die Lösung kann auch als $\frac{1}{60}$ molare Parachromsäure, $H_2Cr_2O_7$ gelten.

c) $\frac{6}{60}$ molares Kaliumjodid,

16.600 g KJ im Liter enthaltend. Das reine, scharf getrocknete Salz wurde in der berechneten Menge Wasser gelöst. Die Lösung wurde ihrer geringen Haltbarkeit wegen häufig erneuert.

d) $\frac{6}{60}$ molarer Jodwasserstoff,

12.786 g HJ im Liter enthaltend. Die Lösung wurde stets kurz vor Beginn des Versuches bereitet durch Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff (nach dem Verfahren von LOTHAR MEYER² mittels Einwirkung von aufgeschlämmtem rotem Phosphor auf Jod dargestellt) in Wasser; die erhaltene Lösung wurde auf Borax unter Verwendung von Methylorange als Indikator acidimetrisch eingestellt.

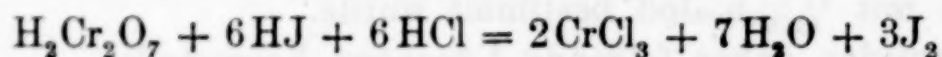
¹ Die bei den stöchiometrischen Berechnungen benutzten Atomgewichte sind die auf O = 16 bezogenen internationalen. Statt des etwas schwankenden Begriffs „normal“ wurde für die Lösungen die nicht mißzuverstehende Bezeichnung „molar“ und „atomar“ gewählt.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 20 (1887), 3381.

e) $\frac{6}{60}$ molare Salzsäure,

36.46 g HCl im Liter enthaltend. Der Gehalt wurde sowohl durch Gewichtsanalyse, wie durch Titrieren mit Borax festgestellt. Für einzelne Versuche wurde die Säure in doppelter Stärke verwendet.

Die vorstehenden Lösungen sind im Sinne der Reaktionsgleichung:



als äquivalent anzusehen und sind, bezogen auf ein Atom Jod bzw. Wasserstoff, $\frac{1}{10}$ normal.

Je 10 ccm der Lösungen in 100 ccm Gesamtvolum entsprechen also einer Verdünnung von $\frac{1}{100}$ normal.

Bei der Titration wurden geeichte Büretten verwendet, die mit Glasmänteln versehen waren, durch welche Leitungswasser strömte, um so den Einfluss der Temperaturschwankungen zu verringern. Die Ablesung geschah direkt auf $\frac{1}{10}$ ccm und schätzungsweise auf $\frac{1}{100}$ ccm, was durch den die Bürette umgebenden Wassermantel sehr erleichtert wurde.

Die zur Herstellung des Reaktionsgemisches dienenden Lösungen, sowie das zur Verdünnung verwendete Wasser waren vorher in einem großen OSTWALDSchen Thermostaten auf gleiche Temperatur (etwa 20°) gebracht. Die Mischungen befanden sich in Flaschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen und blieben während der Dauer des Versuches im Thermostaten.

1. Isolierung des Bichromats.

In den nachfolgenden Versuchen gelangte Kaliumbichromat, bzw. freie Chromsäure in wechselnder, aber immer relativ geringer Menge, Kaliumjodid und Salzsäure in starkem Überschuss zur Anwendung. Es sollte dadurch der Einfluss der Bichromationen isoliert und so festgestellt werden, in welcher Ordnung sie sich an der Reaktion beteiligen.

In eine Stöpselflasche wurden erst die Lösungen der im Überschuss zur Anwendung gelangenden Stoffe Salzsäure und Kaliumjodid und dann soviel Wasser hineingemessen, dass mit Einrechnung des Volumens der zuletzt zugefügten Lösung des Kaliumbichromats das Gesamtvolumen 200 ccm betrug.

Tabelle 1.

$n \times 5 \text{ ccm } \frac{1}{60} \text{ mol. K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^1 + 50 \text{ ccm } \frac{6}{60} \text{ mol. KJ} + 100 \text{ ccm } \frac{6}{60} \text{ mol. HCl.}$
 $V = 200 \text{ ccm.}$

Versuchsdauer	$n =$	Umsatz in Proz. des $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
10 Min.	1	51.6
10 „	2	43.1
10 „	3	38.7

Wie aus der Tabelle hervorgeht, war das Bichromat in einer den anderen beiden Stoffen nur zu ein bis drei Zehntel äquivalenten Menge vorhanden. Wäre die Reaktionsgeschwindigkeit wirklich proportional der Konzentration des Bichromats, so müßte bei diesen Versuchen der relative Umsatz des Bichromats in allen Fällen der gleiche sein, wie oben auseinandergesetzt. Statt dessen zeigt sich eine Abnahme des Umsatzes, die aber anscheinend von einer neben-sächlichen Störung der Reaktion herrührt.

Die Versuche wurden nun mit der Abänderung wiederholt, daß statt der Lösung des Bichromats eine solche von Chromtrioxyd (bzw. Bichromsäure) zur Anwendung gelangte. Jetzt waren, wie die nachstehende Tabelle 2 zeigt, die für den prozentualen Umsatz erhaltenen Werte befriedigend konstant, was dafür spricht, daß die Reaktion in bezug auf Chromsäure erster Ordnung ist, sich also zunächst nur eine Molekel Chromsäure, bzw. ein Chromation, am Umsatz beteiligt.

Tabelle 2.

$n \times 5 \text{ ccm } \frac{2}{60} \text{ mol. CrO}_3 + 50 \text{ ccm } \frac{6}{60} \text{ mol. KJ} + 100 \text{ ccm } \frac{6}{60} \text{ mol. HCl.}$
 $V = 200 \text{ ccm.}$

Versuchsdauer	$n =$	Umsatz in Proz. des CrO_3
10 Min.	1	45.6
10 „	2	45.9
10 „	3	44.8

2. Isolierung des Jodids.

Es wurde nun das Jodid hinsichtlich seiner Wirkung isoliert, indem es gegenüber Chromat und Säure in stark zurücktretender Menge angewendet und in seiner Konzentration abgeändert wurde.

¹ Statt der den angewandten 50 ccm $\frac{6}{60}$ mol. KJ äquivalenten 50 ccm.

Da bei den Versuchen mit starkem Chromsäureüberschuß beim Titrieren des freigewordenen Jods große Fehler dadurch entstehen können, daß das bei der Titration gebildete Jodid immer wieder mit der Chromsäure unter Freiwerden von Jod reagiert, so mußte hier nach dem Vorgang von SEUBERT das freie Jod erst mit Schwefelkohlenstoff¹ oder Chloroform² ausgeschüttelt und dann in dieser Lösung titriert werden. Schwefelkohlenstoff hat gegenüber dem Chloroform den Vorteil, daß das Jod aus dem Reaktionsgemisch vollständiger in ihn übergeht³ und er sich auch rascher von der wässrigen Flüssigkeit scheidet.

Die Ergebnisse zeigt die kleine Tabelle 3.

Tabelle 3.

50 ccm $\frac{2}{60}$ mol. CrO_3 + $n \times 5$ ccm $\frac{6}{60}$ mol. KJ + 100 ccm $\frac{6}{60}$ mol. HCl.
 $V = 200$ ccm.

Versuchsdauer	$n =$	Umsatz in Proz. des KJ
10 Min.	1	33.6
10 „	2	33.4
10 „	3	32.5

Es ist also auch hier der prozentuale Umsatz für die verschiedenen Konzentrationen des isolierten Stoffes in gleichen Zeiten der gleiche, die Reaktionsgeschwindigkeit mithin direkt proportional der Konzentration, woraus sich auch für die Jodionen eine Reaktion erster Ordnung ergibt; es beteiligt sich also am ersten Umsatz nur je eine Molekel Jodid oder ein Jodion.

Es muß dann, von der indifferenten Säure abgesehen, die Reaktion zweiter Ordnung sein und sich zwischen je einer Molekel Chromsäure (bzw. einem Chromation) und einem Jodion abspielen. Ändert man die Konzentration dieser beiden Stoffe gleichzeitig, so muß der relative Umsatz gleich sein nach Zeiten, die sich umgekehrt verhalten wie die zugehörigen Konzentrationen.⁴ Dies ist in der Tat der Fall, wie Tabelle 4 zeigt.

¹ SEUBERT, *Z. anorg. Chem.* 5 (1894), 341.

² KIPPENBERGER, *Zeitschr. analyt. Chem.* 42 (1903), 163.

³ Der in der wässrigen Flüssigkeit zurückbleibende Anteil an freiem Jod ist beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff erheblich kleiner (etwa $\frac{1}{600}$) als bei Anwendung von Chloroform.

⁴ Einen ähnlichen Schluß macht OSTWALD, *Lehrbuch II*, 2, S. 237, für die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

Tabelle 4.

$n \times 5 \text{ ccm } \frac{2}{60} \text{ mol. CrO}_3 + n \times 5 \text{ ccm } \frac{6}{60} \text{ mol. KJ} + 100 \text{ ccm } \frac{6}{60} \text{ mol. HCl.}$
 $V = 200 \text{ ccm.}$

Versuchsdauer	$n =$	Umsatz in Proz. KJ und CrO ₃
90 Min.	1	26.4
45 „	2	28.0
30 „	3	26.6

3. Die freie Säure.

Außer von der Konzentration des Oxydations- und Reduktionsmittels ist die Geschwindigkeit der Reaktion, wie bei fast allen Oxydationen, auch abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen. Berücksichtigen wir diese Abhängigkeit in der Geschwindigkeitsgleichung, so erhält diese die Form:

$$\text{vel.} = k \cdot f[\text{H}^+] c^n,$$

wo $[\text{H}^+]$ die Konzentration der Wasserstoffionen bedeutet; $f[\text{H}^+]$ ist im allgemeinen nicht $[\text{H}^+]^n$ gleichzusetzen,¹ denn nur bei zwei von den bisher gemessenen Reaktionen ist die Wirkung der Wasserstoffionen analog der der anderen reagierenden Stoffe. Die Geschwindigkeit der Reduktion von Kaliumchlorat durch Ferrochlorid ist proportional der Konzentration der Wasserstoffionen,² die Geschwindigkeit der Reduktion von Bromsäure durch Jodwasserstoff ist dem Quadrat der Konzentration des letzteren proportional.³

Im allgemeinen ist die Beschleunigung der Reaktion durch Wasserstoffionen eine einfache Funktion ihrer Konzentration. Ist in einem bestimmten Falle ein Umsatz von z. B. 50 % zur Zeit t_1 erreicht, während er nach Zusatz der Säuremenge S schon zur Zeit t_2 erreicht sein würde, so heißt $1/t_2 - 1/t_1 = B$ die Beschleunigung der Reaktion durch den Säurezusatz S . Wiederholen wir dies Verfahren mehrmals, so bekommen wir für denselben Umsatz von 50 % verschiedene Zeiten: $t_1, t_2, t_3 \dots t_n$, deren jede zu einer bestimmten Säurekonzentration (S) gehört.

¹ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1889), 127. — A. A. NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 598. — J. BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* 37 (1901), 257.

² A. A. NOYES und R. S. WASON, *Zeitschr. phys. Chem.* 22 (1897), 210.

³ MAGNANINI, *Gaz. chim. ital.* 20, 390. (Zitiert von A. A. NOYES, *Zeitschr. phys. Chem.* 19 (1896), 598. — W. JUDSON und J. W. WALKER, *Journ. Chem. Soc.* 1898, 410.

Sind C_1, C_2, \dots die Konzentrationen der reagierenden Stoffe zur Zeit t_1 , dann ist in diesem Augenblicke die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots,$$

wobei K noch eine Funktion der Säurekonzentration ist, falls auch diese die Geschwindigkeit beeinflusst:

$$K = f(S).$$

Die Zeiten $t_1, t_2, t_3 \dots t_n$ sind nun, wie OSTWALD¹ nachgewiesen hat, von $K = f(S)$ abhängig nach der Gleichung

$$(1) \quad K_1 : K_2 : K_3 = \frac{1}{t_1} : \frac{1}{t_2} : \frac{1}{t_3}.$$

Kennt man also die Säurekonzentration und die Zeiten $t_1, t_2 \dots$, so kann man hieraus $f(S)$ bestimmen.²

Für unsere Reaktion findet man

$$(2) \quad f(S) = aS + bS^2.$$

Es ist also

$$\frac{aS_1 + bS_1^2}{aS_2 + bS_2^2} = \frac{1/t_1}{1/t_2},$$

oder

$$\frac{aS_1 + bS_1^2}{1/t_1} = \frac{aS_2 + bS_2^2}{1/t_2} = k,$$

wo k ein Proportionalfaktor ist. Bestimmen wir a und b nun so, daß $k = 1$ wird, dann ist

$$aS_1 + bS_1^2 = 1/t_1, \quad aS_2 + bS_2^2 = 1/t_2$$

oder

$$a + bS_1 = 1/t_1 S_1, \quad a + bS_2 = 1/t_2 S_2.$$

$$(3) \quad (S_2 - S_1)b = 1/t_2 S_2 - 1/t_1 S_1.$$

Die folgenden Versuche sprechen zugunsten der Beziehungen (2) und (3).

Die Tabelle 5a gibt die Konzentrationsverhältnisse der Säure an. Die Reihen 1 und 2 sind wohl ohne weiteres verständlich. Die

¹ Zeitschr. phys. Chem. 2 (1889), 127.

² Vergl. besonders A. A. NOYES, Zeitschr. phys. Chem. 19 (1896), 598.

Tabelle 5a.

100 ccm $\frac{3}{50}$ mol. CrO_3 + 100 ccm $\frac{6}{50}$ mol. KJ + x ccm $\frac{12}{50}$ mol. HCl.
V = 500 ccm.

ccm $\frac{12}{50}$ mol. HCl 1	Konzentration der Säure		
	zu Anfang 2	nach 10 % Umsatz 3	Gesamtkonzentrat. 4
50	0.020	0.016	0.022
60	0.024	0.020	0.026
70	0.028	0.024	0.030
80	0.032	0.028	0.034
90	0.036	0.032	0.038
100	0.040	0.036	0.042

Anfangskonzentration des Kaliumjodids war in allen Fällen 0.02 molar, da 100 ccm $\frac{1}{10}$ mol. KJ auf 500 verdünnt eine $\frac{1}{50}$ molare Lösung darstellen. Bei einem Umsatz von 10 % hatte sie um 0.002 Mole abgenommen, die Konzentration der Säure also um 0.004 Mole (Reihe 2). Die Chromsäure spaltet jedoch als starke Säure auch Wasserstoffionen ab.¹ Ihre Konzentration war zu Anfang 0.0066 molar, nach einem Umsatz von 10 % aber nur noch $0.0066 - 0.0006 = 0.006$ molar. Diese Größe ist zu den Zahlen der Reihe 3 noch hinzuzuaddieren, um die Gesamtkonzentration der Säure zu erhalten (Reihe 4).

Es wurden zunächst 500 ccm des Reaktionsgemisches hergestellt und dann zu passenden Zeiten in je 100 ccm die ausgeschiedene Jodmenge bestimmt; hieraus liefs sich dann die zu einem Umsatz von 10 % erforderliche Zeit graphisch ableiten (Tabelle 5 b).

Tabelle 5b.

100 ccm $\frac{3}{50}$ mol. CrO_3 + 100 ccm $\frac{6}{50}$ mol. KJ + x ccm $\frac{12}{50}$ mol. HCl.
V = 500 ccm.

Die Zeit T entspricht einem Umsatz von 10 %.

x	S	T (Min.)	1/T S	$1/T_n S_n - 1/T_1 S_1$
1	2	3	4	5
50	0.022	56	0.811	—
60	0.026	37	1.040	0.229
70	0.030	26	1.282	$0.471 = 2 \times 0.236$
80	0.034	19	1.548	$0.737 = 3 \times 0.246$
90	0.038	15	1.754	$0.943 = 4 \times 0.236$
100	0.042	12	1.984	$1.173 = 5 \times 0.235$

¹ Nach OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1889), 79, ist die Chromsäure als $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ in Lösung; auf ein CrO_3 kommt also ein Wasserstoffion.

Die Größen S (Spalte 2) sind dieselben, wie die Werte in Tabelle 5a, Spalte 4. Die Proportionalität der Werte x bzw. S der Werte in Spalte 5 beweist die Gültigkeit der oben in Gleichung (2) und (3) formulierten Beziehungen.

Die Geschwindigkeitsgleichung erhält also die Gestalt:

$$\text{vel.} = (a + b [H^+][H^-][Cr_2O_7^{2-}][J^-]),$$

worin a und b Konstanten sind und die Ausdrücke in eckigen Klammern die Konzentrationen der betreffenden Ionen bedeuten.

Diskussion der Ergebnisse.

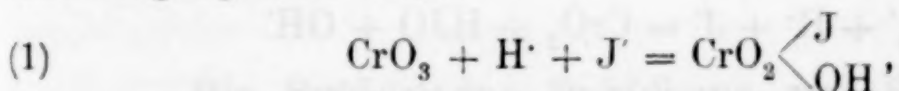
Das Ergebnis der in vorstehendem kurz beschriebenen Versuche ist also, daß die erste Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff wahrscheinlich dritter Ordnung ist und daß sich an ihr neben Chromat und Jodion noch als dritte Molekel Wasserstoffion beteiligt; beschleunigt wird die Reaktion dann noch, gleich vielen anderen, durch überschüssige starke Säuren, also durch Wasserstoffionen.

Die Formulierung dieser ersten Phase der Reaktion ist schon deshalb nicht mit voller Sicherheit möglich, weil wir über den Zustand der Chromsäure und Chromate in ihren Lösungen nichts bestimmtes wissen. Während OSTWALD¹ in den angesäuerten Lösungen der Chromate wie in denen des Chromtrioxyds nur das Dichromation $Cr_2O_7^{2-}$ annimmt, kommen R. ABEGG und A. J. COX² auf Grund ihrer Versuche zu dem Schluss, daß in den Lösungen des Trioxyds CrO_3 neben Dichromsäure auch noch Chromsäure und Chromtrioxyd in meßbarem Betrage enthalten sind, also $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} (bzw. auch $HCrO_4^-$) und CrO_3 . Die Menge der Dichromationen $Cr_2O_7^{2-}$ nimmt mit steigender Verdünnung ab, so daß in den bei unseren Versuchen angewendeten meist nur $1/300$ molaren Lösungen wohl neben den Dichromationen ein erheblicher Prozentsatz an Chromationen und Chromtrioxyd anzunehmen ist. Welche der drei genannten Molekeln sich an der ersten Reaktionsphase beteiligt, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden; in jedem Falle wird der Verbrauch der einen Art schließlich nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes auch das Aufbrauchen der beiden übrigen nach sich ziehen.

¹ Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 615; Analytische Chemie, 3. Aufl., S. 144.

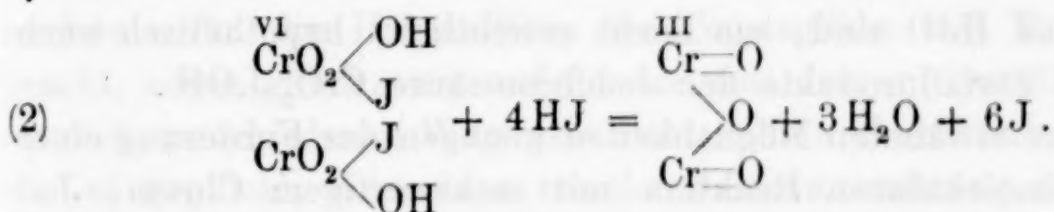
² Zeitschr. phys. Chem. 48 (1904), 725.

Am einfachsten gestaltet sich der Vorgang im Formelbilde, wenn man als erste Stufe der Reaktion die Anlagerung von Jodwasserstoff an Chromtrioxyd unter Bildung der Jodchromsäure, JHCrO_3 , annimmt,¹ die ja in Form ihres Kaliumsalzes bekannt ist und das Analogon zur Chlorchromsäure, ClHCrO_3 , darstellt, die dem „PELIGOTSchen Salze“ ClKCrO_3 zugrunde liegt. Die Gleichung für den Vorgang wäre dann:



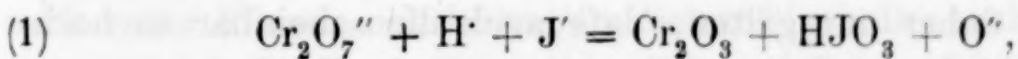
also eine trimolekulare Reaktion, bei welcher Chromat, Wasserstoff und Jod mit je einer Molekel, bzw. einem Ion, beteiligt sind, wie dies oben gefolgert wurde.

Über den weiteren Verlauf der Reaktion bis zum Endergebnis kann man wieder nur Vermutungen aufstellen; möglicherweise besteht er in der Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Jodchromsäure unter Bildung von Chromioxyd (bzw. eines Chromisalzes) und Freiwerden von Jod:

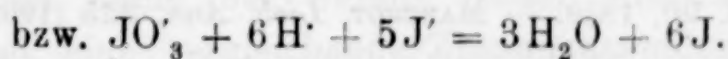
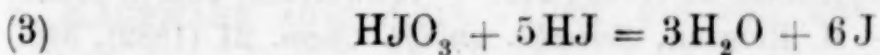


Diese zweite Reaktion wäre dann eine mit unmeßbar großer Geschwindigkeit verlaufende.

Es lassen sich freilich auch für die Dichromationen und Chromationen Formeln aufstellen, welche der Forderung einer trimolekularen Reaktion genügen, wobei aber auch wieder ein Zwischenprodukt angenommen werden muß. So kann man z. B. die Bildung von Jodsäure als erste Phase annehmen:



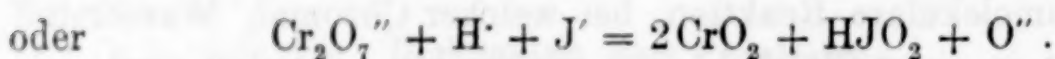
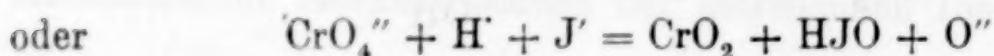
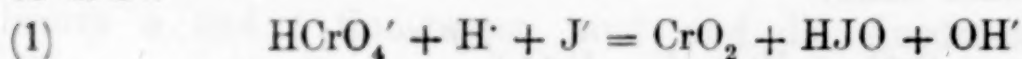
als fernere Reaktionen dann:



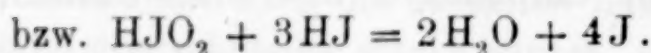
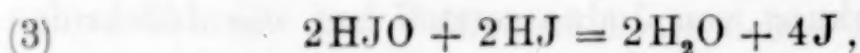
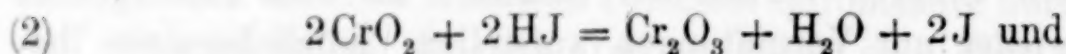
¹ Die Bildung einer solchen Verbindung nimmt auch J. WAGNER, *Zeitschr. anorg. Chem.* **19** (1899), 449, allerdings zur Erklärung einer anderen Beobachtung, an.

Von letzterer Reaktion ist ja bekannt, daß sie sehr rasch verläuft.

Möglicherweise bildet sich aber auch als erste Reduktionsform des Chroms das Dioxyd CrO_2 , für dessen Existenz verschiedene Beobachtungen sprechen¹; als weiteres Zwischenprodukt müßte man dann die hypothetische unterjodige bzw. jodige Säure annehmen; so z. B.:



Die weiteren, nicht mehr meßbaren Vorgänge wären dann:



CrO_2 und HJO sind, wie leicht ersichtlich, hypothetisch auch die direkten Zerfallprodukte der Jodchromsäure $\text{CrO}_2\cdot\text{J}\cdot\text{OH}$.

Alle hier erwähnten Möglichkeiten genügen der Forderung einer zunächst trimolekularen Reaktion mit sechswertigem Chrom, Jod und Wasserstoff als Komponenten und dem Endergebnis, daß das Chrom vollständig in die Chromiform übergeführt und auf je ein Atom Chrom drei Atome Jod in Freiheit gesetzt sind. Vielleicht treffen alle hier gemachten Annahmen zu, vielleicht auch keine; die Geschwindigkeit der Reaktion gestattet wohl einen Schluß auf die Ordnung der Reaktion und bis zu einem gewissen Grade auch auf die Art der an ihr beteiligten Molekeln, nicht aber auf die Natur der Reaktionszwischenprodukte. Als sicheres Ergebnis der Untersuchung kann daher nur gelten, daß auch die scheinbar so hochmolekulare Reaktion zwischen Chromaten und Jodiden in erster Phase eine nur trimolekulare ist.

¹ Vergl. KRÜGER, *Pogg. Ann.* **61** (1860), 219. — SCHWEITZER, *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 267. — M. RICHTER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **21** (1882), 398. — MOISSAN, *Compt. rend.* **90**, 1359. — MANCHOT, *Lieb. Ann.* **325** (1902), 125.

Hannover, 1. Juni 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1906.

Die Sulfide des Rubidiums und Cäsiums.

Von

WILHELM BILTZ und ERNST WILKE-DÖRFURT.

Mit 4 Figuren im Text.

In zwei früheren Arbeiten¹ über die Sulfide der Alkalimetalle mit höherem Atomgewicht hatten wir die Darstellung und die Eigenschaften der Pentasulfide, der Tetrasulfide, der Monosulfide und der Hydrosulfide beschrieben und thermoanalytisch den Existenznachweis für die Hexasulfide, die Tetrasulfide und Trisulfide erbracht, sowie gleichzeitig auf diesem von dem präparativen grundsätzlich verschiedenen Wege die Pentasulfide charakterisiert. Auch war es geglückt, Schmelzen von der Zusammensetzung der Disulfide zu erhalten, deren Beständigkeit innerhalb mäßig variierten Versuchsbedingungen immerhin einen vorläufigen Nachweis für das tatsächliche Bestehen solcher Stoffe lieferte. Zur Abrundung unserer Kenntnisse über die Sulfide des Rubidiums und Cäsiums waren demnach im wesentlichen nur noch Versuche zur Reindarstellung der Tri- und Disulfide notwendig. Da sich gezeigt hatte, daß aus wässrigen Lösungen von entsprechender Zusammensetzung statt der erwarteten Di- und Trisulfide regelmäßig Gemische oder gelegentlich auch reine Körper mit höherem Schwefelgehalte auskristallisieren, ist man auf die Darstellung der niederen Polysulfide durch systematische Entschwefelung der leicht zugänglichen Pentasulfide angewiesen. Diese Versuche wurden gemeinschaftlich von W. BILTZ und F. KAUFMANN ausgeführt. Über die von uns erhaltene, nunmehr vollständige Reihe der Sulfide beider Elemente findet sich abschließend eine vergleichende Zusammenstellung im zweiten Teile dieser Arbeit.

¹ Ber. 38 (1905), 123; Z. anorg. Chem. 48 (1906), 297.

I.

Über die Disulfide und Trisulfide des Rubidiums und Cäsiums.

Erhitzt man die Pentasulfide im Wasserstoffstrome auf Rotglut, so resultieren, wie früher¹ gezeigt wurde, Schmelzen von der Zusammensetzung der Disulfide. Bestehen diese Schmelzen aus einheitlichen Stoffen, so müßten sich innerhalb einer Atmosphäre konstanter Schwefeltension, etwa wie bei dem systematischen Abbau der Karbonate, Temperaturgebiete finden lassen, innerhalb deren die Substanzen unverändert bleiben, ihre Schwefeltension also kleiner als die des Schwefels in der Gasphase ist. Bei minder präziser Versuchsanordnung, in einem indifferenten Gasstrome oder in einem Gase nicht ganz konstanten Gehaltes an freiem Schwefel würden sich, wenn bei verschiedenen Temperaturen jeweils gleich lange erhitzt wird, nur Unterschiede in der Geschwindigkeit der Schwefelabgabe herausstellen, die indessen in gleicher Weise einen Schluß auf die Existenz der fraglichen Verbindungen zulassen. Indem wir die präparativen Versuche der Disulfidbereitung in dieser Weise wiederholten, liefs sich in der Tat feststellen, daß in der Geschwindigkeit der Schwefelabgabe in einer Wasserstoffatmosphäre bei der Zusammensetzung des Disulfids eine deutlich erkennbare Verzögerung eintritt; eine genauere Festlegung des Existenzgebietes der Disulfide verbot sich jedoch durch die bei den fraglichen Temperaturen merkliche Flüchtigkeit der Substanzen, weswegen auch keine weiteren Versuche in Gasströmen von besser definierter Schwefeltension ausgeführt wurden.

Dagegen kann man die Verflüchtigung des Schwefels verringern und bereits bei Schmelzen von der Zusammensetzung der Trisulfide ganz wesentlich verlangsamen, wenn man in einer Stickstoffatmosphäre arbeitet. Der verdampfende Schwefel bildet wegen seiner Unfähigkeit, mit dem Gase zu reagieren, im Gegensatze zu den Versuchen im Wasserstoffstrome hier offenbar einen erheblichen Bestandteil des Gasraumes, so daß in gleicher Temperatur, wie dort, nur eine Entschwefelung bis zum Trisulfid stattfindet. Eine Festlegung des Trisulfidgebietes war auch hier aus dem gleichen Grunde, wie angegeben, unausführbar. Immerhin bieten in Ermangelung der genauen, eine „Tensionsanalyse“ vorstellenden Gleichgewichtskurve: Sulfid/Schwefeldampf, die nachfolgenden Geschwindigkeitsmessungen

¹ *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 306.

die gewünschten Ergänzungen zu unseren Schmelzpunktsdiagrammen und weisen den Weg, wie man unabhängig von Messungen bequem zu Disulfid- und Trisulfidschmelzen gelangen kann, indem man Pentasulfide im ersten Falle im Wasserstoffstrom, im zweiten Falle im Stickstoffstrom auf Rotglut erhitzt.

Zur Ausführung der Versuche bedienten wir uns des folgenden Apparates: In einem durch einen niedrig gespannten Wechselstrom geheizten Kohle-Widerstandsofen befand sich ein senkrechtstehendes, unten geschlossenes, 31 mm weites, 250 mm langes Porzellanrohr, dessen durchbohrter Stopfen das Pyrometer und eine Porzellankapillare zur Einführung des Gasstromes trug. Durch eine dritte Durchbohrung konnte man an einem langen Platindrahte einen aus Platinblech gefertigten Eimer, in dem sich ein Tiegel aus Berliner Porzellan (16:40 mm) mit der Substanz befand, in beliebiger Höhe innerhalb des Porzellanrohres aufhängen. Der aus dem Ofen herausragende Teil des Porzellanrohres konnte durch eine mehrfach gewundene Kühlschlange aus Blei auf niedriger Temperatur gehalten werden. In diesem oberen Teile, dem „Warteraum“, hing zu Beginn des Versuches der Tiegel dicht unterhalb des Stopfens, bis der untere Teil des Rohres auf die gewünschte Temperatur erhitzt war. Nunmehr wurde das Eimerchen in den unteren Teil herabgelassen und verblieb dort eine bestimmte, innerhalb jeder Versuchsreihe gleiche Zeit. Der Schwefelverlust wurde jeweils durch Wägung bestimmt. Die Abkühlung fand ebenfalls in dem erwähnten Warteraume statt, währenddessen der untere Teil des Porzellanrohres auf die nächstfolgende höhere Temperatur eingestellt wurde. Entschwefelte man im Wasserstoffstrom, so wurde während der Abkühlungszeiten zur Vermeidung einer Entzündung beim Öffnen des Apparates jenes Gas durch Stickstoff ersetzt. Das Versuchsmaterial betrug jeweils ca. 2 g.

Versuche im Wasserstoffstrom. Die als Ausgangsmaterial dienenden Pentasulfide waren wie früher bereitet und eventuell bei ihrem Schmelzpunkte im Wasserstoffstrom entwässert. Ihre Zusammensetzung ergab sich nach der früher¹ beschriebenen analytischen Methode (Rösten im Sauerstoffstrom) wie folgt.

Cäsiumpentasulfid:

0.1005 g Substanz: 0.0852 g Cs_2SO_4
0.2757 g BaSO_4

¹ Z. anorg. Chem. 48 (1906), 302 Anmerkng.

Ber. f. Cs_2S_5 : S 37.62; Cs 62.38. — Gef. S 37.67; Cs 62.28.

Rubidiumpentasulfid:

0.1593 g Substanz: 0.1268 g Rb_2SO_4

0.5680 g BaSO_4 .

Ber. f. Rb_2S_5 S 48.38; Rb 51.62. — Gef. S 48.96; Rb 50.97.

Cäsiumpentasulfid besaß demnach nahezu die theoretische Zusammensetzung; das geringe Plus an Schwefel im Rubidiumpentasulfid verflüchtigte sich bei den Entschwefelungsversuchen und wurde bei der Berechnung der Versuche in Betracht gezogen.

Die Resultate der Entschwefelungen sind im folgenden in Kurven gegeben, als deren Abszissen die Temperaturen, als deren

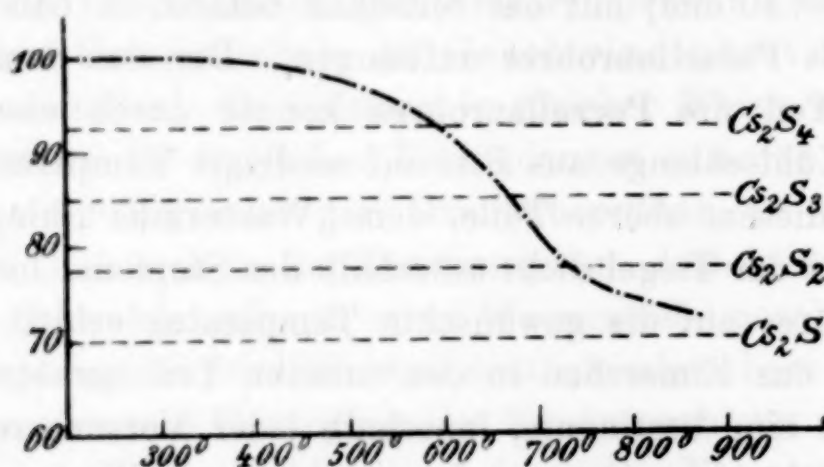


Fig. 1. Cäsiumpentasulfid im Wasserstoffstrome.

Ordinaten die Differenzen der prozentischen Verluste an Schwefel gegen 100, bezogen auf das angewandte Ausgangsmaterial, eingetragen sind. Die bestimmten Verbindungen zugehörigen theoretischen Zusammensetzungen sind in der Kurventafel durch gestrichelte

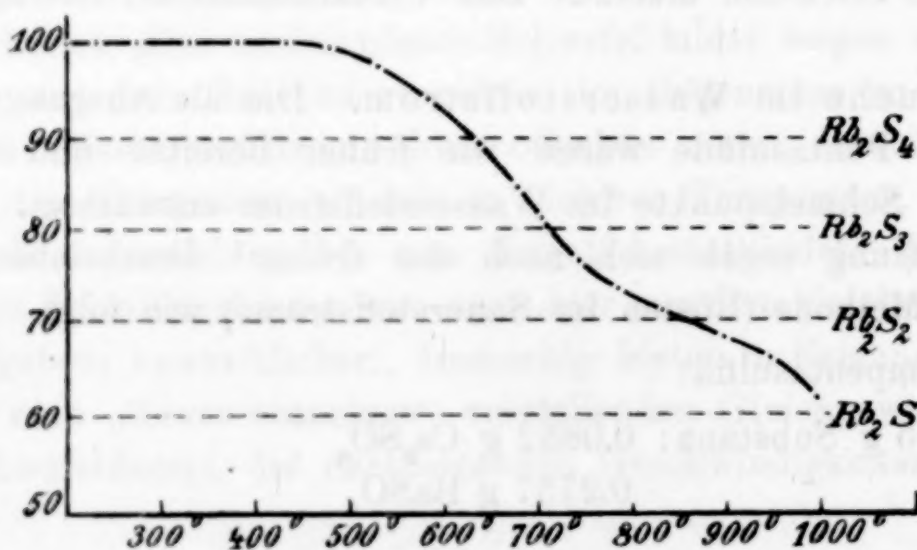


Fig. 2. Rubidiumpentasulfid im Wasserstoffstrome.

Horizontalen gekennzeichnet. Die Erhitzungsdauer betrug bei jedem einzelnen Versuch 20 Minuten und mußte zur Erzielung vergleichbarer Geschwindigkeiten der Schwefelabgabe sorgfältig innegehalten werden.

Beim Cäsium beginnt die Abgabe von Schwefel bereits unterhalb seines Siedepunktes, beim Rubidium bei dieser Temperatur. Über 500° wächst die Geschwindigkeit der Schwefelabgabe schnell. Die Existenz von Penta-, Tetra- und Trisulfiden gibt sich, da keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemische ihrer Zerfallprodukte vorliegen, nicht zu erkennen. Dagegen verlangsamt sich die Entschwefelungsgeschwindigkeit bei einer Zusammensetzung des Produktes, die beim Cäsium nahezu dem Disulfid entspricht und die beim Rubidiumversuch zwischen Trisulfid und Disulfid liegt. Bei jenem fällt die Kurve jenseits des Disulfids bei 800° wiederum ein wenig stärker; bei diesem erst bei 950° . Dafs in der Tat diese Gewichtsverluste auf Verdampfen von Sulfid beruhen, beweist einmal die unmittelbare Beobachtung: wie schon früher beim Cäsiumversuch, fand man nunmehr auch beim Rubidiumversuch nach Abschluss einer Entschwefelung an kälteren Teilen des Apparates einen schwach orangeroten Sulfidanflug. Zweitens ergab die Analyse der Endprodukte im Falle des Cäsiums, dafs ein noch etwas trisulfidhaltiges Disulfid, im Falle des Rubidiums, dafs ein theoretisch zusammengesetztes Disulfid tatsächlich vorliegt, während, wie aus den Kurven unmittelbar hervorgeht, der Gewichtsverlust des Versuchsmaterials auf eine Entschwefelung nahezu bis zum Monosulfid schliessen liefs.

Entschwefelungsprodukt von Cäsiumpentasulfid:

0.0785 g Substanz: 0.0830 g Cs_2SO_4
0.1264 g BaSO_4 .

Gef. S 22.1; Cs 77.7. — Ber. f. Cs_2S_2 S 19.44; Cs 80.56
f. Cs_2S_3 S 26.57; Cs 73.43.

Entschwefelungsprodukt von Rubidiumpentasulfid:

0.1200 g Substanz: 0.1362 g Rb_2SO_4
0.2368 g BaSO_4 .

Gef. S 27.10; Rb 72.68. — Ber. f. Rb_2S_2 S 27.27; Rb 72.73.

Die Verflüchtigung des Cäsiumsalzes beginnt in Übereinstimmung mit unserer früheren Beobachtung und in Analogie mit den

Halogenverbindungen bei niedrigerer Temperatur, als die des Rubidiumsalzes.

Die rein dunkelroten, amorph erstarrten rot durchscheinenden Entschwefelungsprodukte hafteten sehr fest an der Tiegelwand, die Glasur der Tiegel war stark angegriffen. Das Cäsiumdisulfid ist etwas hygroskopisch und wird an der Luft durch Wasseranziehung leicht dadurch misfarbig, daß sich farbloses wasserhaltiges Disulfid bildet und sich gelöstes, von dem Tiegelmaterial stammendes, Eisensulfid abscheidet. Dasselbe gilt in erhöhtem Maße für das äußerst hygroskopische Rubidiumdisulfid. Durch Umkristallisieren der erhaltenen Sulfidschmelzen aus Wasser gelangte man zu reinen wasserhaltigen Disulfiden.

Cäsiumdisulfid. Monohydrat $\text{Cs}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die möglichst schnell bereitete und unmittelbar darauf durch Filtration von den sehr geringen Eisensulfidbeimengungen und von Porzellansplittern befreite Lösung der Sulfidschmelze war ganz schwach hellgelb und lieferte nach zwei Tagen im Vakuumexsikkator schwach gelbliche in etwas tiefer gelbgefärbter Mutterlauge befindliche Kristalle, die beim Abpressen auf Ton alsbald schneeweiß wurden. Die glitzernden, vielleicht quadratischen Kriställchen waren nicht allzu hygroskopisch, lieferten eine völlig farblose Lösung in Wasser, die beim Ansäuern Schwefel und Schwefelwasserstoff abschied, und wurden beim Erwärmen unter Wasserverlust dunkelrot.

0.2117 g Substanz: 0.2204 g Cs_2SO_4
0.2836 g BaSO_4 .

Ber. f. $\text{Cs}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ S 18.43; Cs 76.39; H_2O 5.18. — Gef. S 18.40; Cs 76.48; H_2O aus der Differenz 5.12.

Rubidiumdisulfid. Monohydrat $\text{Rb}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung durch Umkristallisieren des Entschwefelungsproduktes und die äußeren Eigenschaften des rein weißen Salzes glichen fast vollständig den eben geschilderten.

0.1120 g Substanz: 0.1181 g Rb_2SO_4
0.2062 g BaSO_4 .

Ber. f. $\text{Rb}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ S 25.33; Rb 67.55; H_2O 7.12. — Gef. S. 25.28; Rb 67.52; H_2O aus der Differenz 7.20.

In anderen Fällen erhielten wir auf gleichem Wege ebenfalls rein weiße Kristalle mit 2—3 Molekülen Wasser.

Versuche im Stickstoffstrome. Die Entschwefelung der Pentasulfide im Stickstoffstrome verlief in gleicher Weise, nur wurde jedesmal je eine halbe Stunde erhitzt. Als Ausgangsmaterial benutzten wir das gleiche Cäsiumpentasulfidpräparat und ein reines Rubidiumpentasulfid von folgender Zusammensetzung:

0.1623 g Substanz: 0.1307 g Rb_2SO_4
0.5724 g BaSO_4 .

Ber. f. Rb_2S_5 S 48.38; Rb 51.62. — Gef. S 48.43; Rb 51.56,

Der verwendete, komprimiert bezogene Stickstoff passierte zur Reinigung eine Waschflasche mit konzentriertem Ammoniak, eine glühende Kupferspirale und mehrere Waschflaschen, deren erste mit verdünnter, deren folgende mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt waren.

In Fig. 3 und 4 sind die Ergebnisse in dem früher gewählten und in einem vergrößerten Maßstabe wiedergegeben, damit einer-

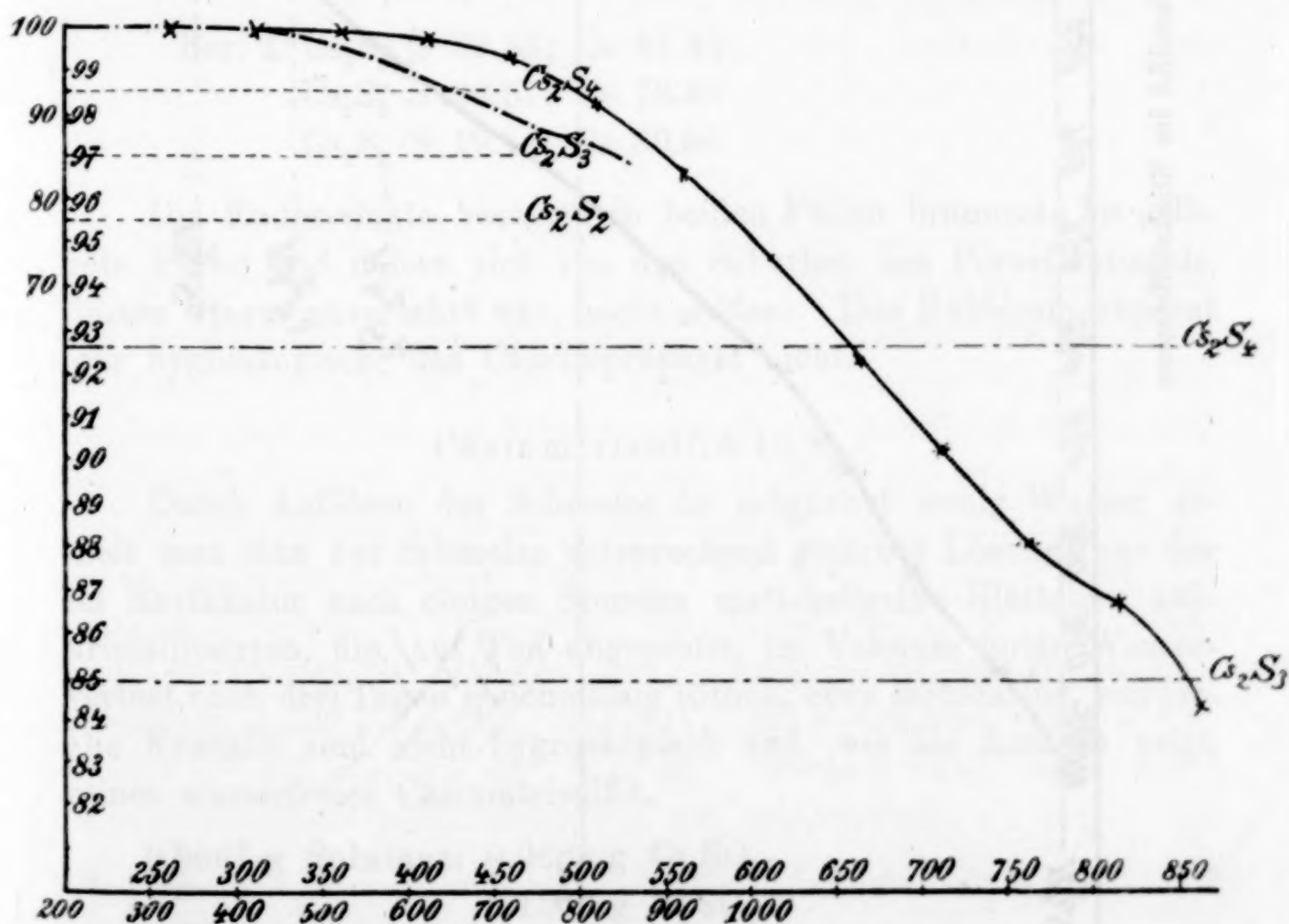


Fig. 3. Cäsiumpentasulfid im Stickstoffstrome.

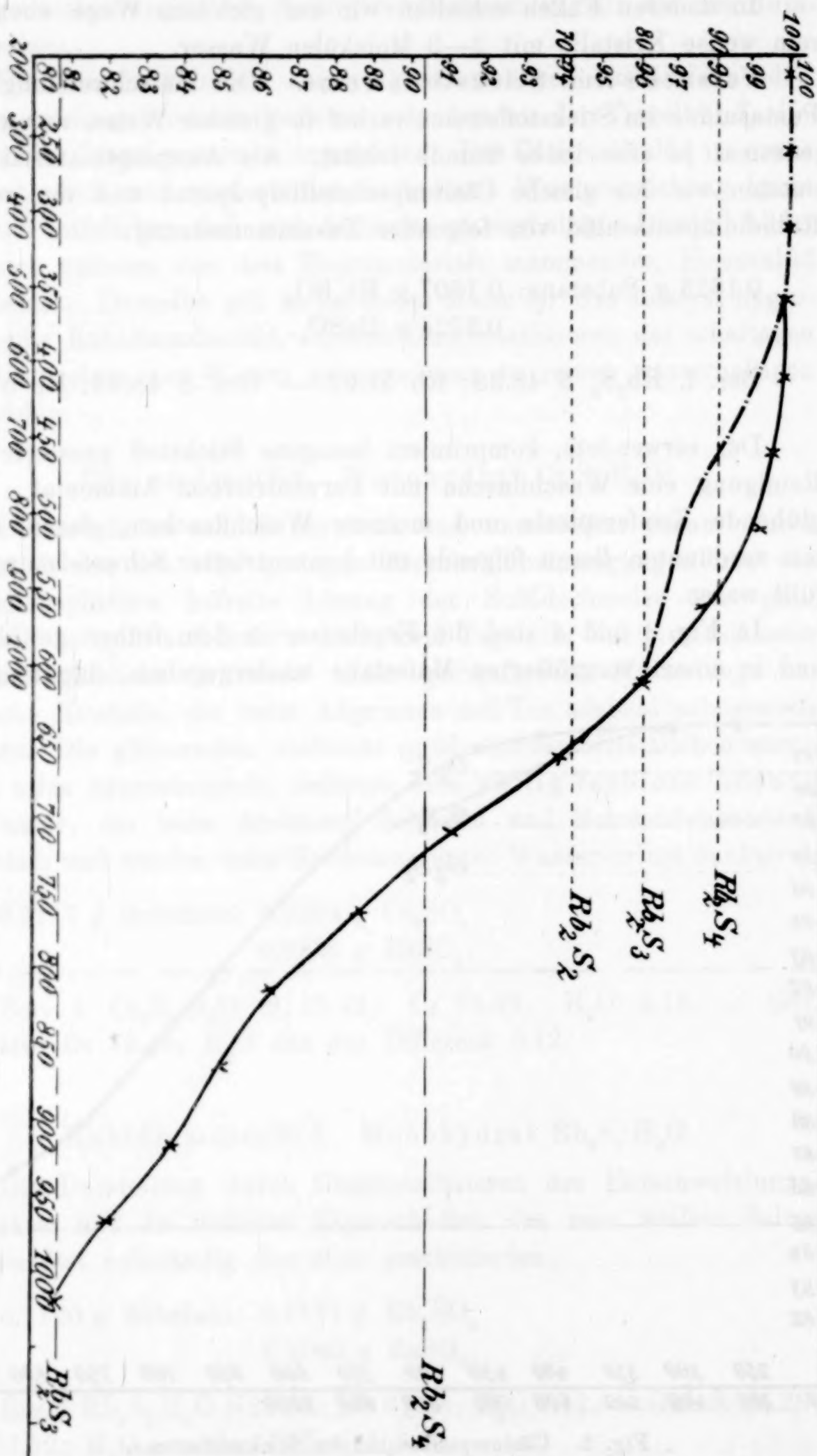


Fig. 4. Rubidiumpentasulfid im Stickstoffstrome.

seits ein Vergleich mit den Resultaten im Wasserstoffstrome ermöglicht wird, andererseits die Besonderheiten dieser Kurven besser hervortreten. Die Abgabe von Schwefel setzt entsprechend der höheren Schwefelkonzentration in der chemisch indifferenten Stickstoffatmosphäre erst beim Siedepunkte des Schwefels ein, schreitet dann weniger geschwind als im Wasserstoffstrome fort und beginnt sich etwas oberhalb der Trisulfide zu verlangsamen. Verdampfen von Substanz tritt auch hier bei 800° bzw. zwischen 900 und 1000° ein.

Das Entschwefelungsprodukt des Cäsiumpentasulfids bei 816° enthielt, wie die Analyse (I) zeigte, in Übereinstimmung mit der Kurve noch etwas Tetrasulfid, das Endprodukt von 866° (II) bereits etwas Disulfid.

I. 0.1004 g Substanz: 0.0987 g Cs_2SO_4
0.2061 g BaSO_4 .

Gef. S 28.19; Cs 72.2.

II. 0.0878 g Substanz: 0.0889 g Cs_2SO_4
0.1626 g BaSO_4 .

Gef. S 25.4; Cs 74.4.

Ber. f. Cs_2S_4 S 32.55; Cs 67.45

Cs_2S_3 S 26.57; Cs 73.43

Cs_2S_2 S 19.44; Cs 80.56.

Die Endprodukte besaßen in beiden Fällen braunrote bis gelbrote Farbe und ließen sich von den Scherben des Porzellantiegels, dessen Glasur unversehrt war, leicht ablösen. Das Rubidiumpräparat war hygroskopisch; das Cäsiumpräparat nicht.

Cäsiumtrisulfid Cs_2S_3 .

Durch Auflösen der Schmelze in möglichst wenig Wasser erhielt man eine der Schmelze entsprechend gefärbte Lösung, aus der im Exsikkator nach einigen Stunden matt-hellgelbe Blättchen auskristallisierten, die, auf Ton abgepresst, im Vakuum unter Wasserverlust nach drei Tagen gleichmäßig rötlich, etwa lachsfarbig, wurden. Die Kristalle sind nicht hygroskopisch und, wie die Analyse zeigt, reines wasserfreies Cäsiumtrisulfid.

0.0667 g Substanz: 0.0663 g Cs_2SO_4
0.1309 g BaSO_4 .

Ber. f. Cs_2S_3 S 26.57; Cs 73.43. — Gef. S 26.9; Cs 73.0.

Cäsiumtrisulfid. Monohydrat $\text{Cs}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die noch unverwitterten mattgelben Blättchen einer anderen Darstellung enthielten noch 1 Molekül Wasser.

0.1279 g Substanz: 0.2350 g BaSO_4

0.0601 g Substanz: 0.0573 g Cs_2SO_4

0.1106 g BaSO_4 .

Ber. f. $\text{Cs}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ S 25.31; Cs 69.95; H_2O 4.74. — Gef. S 25.23; 25.3 Cs 70.0; H_2O aus der Differenz 4.7.

Rubidiumtrisulfid-Monohydrat $\text{Rb}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Wasserhaltiges Rubidiumtrisulfid bildet, in derselben Weise bereitet, schön gelbglänzende Blättchen.

0.0825 g Substanz: 0.0771 g Rb_2SO_4 .

0.2030 g BaSO_4 .

0.0911 g Substanz: 0.0852 g Rb_2SO_4 .

0.2235 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{Rb}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ S 33.72; Rb 59.96; H_2O 6.32. — Gef. S 33.8, 33.7; Rb 59.8, 59.9; H_2O aus der Differenz 6.3.

II.

Durch die Resultate des vorhergehenden Abschnittes und die Ergebnisse unseren früheren Arbeiten ist für die Alkalimetalle mit höherem Atomgewicht nach den verschiedensten Richtungen hin die Existenz der Sulfide festgelegt, deren wichtigste seit BERZELIUS bereits in der Reihe des Kaliums und Natriums als bestehend angenommen werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen kann durch die allgemeine Formel M_2S_n , worin n die ganzen Zahlen zwischen 1 und 6 bezeichnet, dargestellt werden und es erhebt sich die Frage, ob außer diesen mit vollständiger Sicherheit charakterisierten Verbindungen noch andere, etwa vom Formeltypus M_4S_n (n wiederum eine ganze Zahl) bestehen. Prinzipiell kann man diese Möglichkeit nicht läugnen. Das von uns vornehmlich verwandte Kriterium, die Bestimmung des Gleichgewichtes Fest/Geschmolzen gibt zwar nach der positiven Richtung hin selbst in so wenig bequemen Schmelzen, wie die der Schwefellebern, bei sehr eingehender Untersuchung unzweideutige Auskunft. Jedoch ist man durch das

Ausbleiben gewisser Verbindungen im Gleichgewichtsgemisch Fest/Geschmolzen auf die Nichtexistenz dieser Verbindungen unter anderen Bedingungen zu schliessen, nicht ohne weiteres berechtigt. TAMMANN zeigte,¹ dass man vielmehr durch weitergehendes Verfolgen der Abkühlungskurven der festgewordenen Massen auf viel niedrigere Temperaturen auf das Bestehen solcher Verbindungen aufmerksam werden kann; dies gilt natürlicherweise nur dann, wenn bei diesen Temperaturen die Bildungsgeschwindigkeiten noch genügend gross sind und nicht etwa solche Verbindungen in Frage kommen „denen gegenüber die Wärmelehre in ihrer Anwendung, wie vor einer höchst komplizierten und bis zur Unbrauchbarkeit verrosteten Dampfmaschine steht“.² Die Kristallisationsträgheit der geschmolzenen Sulfide lud keineswegs zu einem Versuche ein, etwa in den erstarrten Tetrasulfid-Pentasulfid-Gemischen nach einem dazwischenliegenden Sulfid zu suchen. Die Existenz der kristallisierten und in früher geschilderter Weise³ leicht zerfallenden Verbindung Rb_4S_9 ist demnach zweifelhaft, obwohl wir gelegentlich die gleichen Kristalle selbst bei Pentasulfiddarstellungen gegen unseren Wunsch erhielten. Ein Versuch, die Verbindung durch Eintragen der berechneten Schwefelmenge in Monosulfidlösungen zu erhalten, führte zunächst zu einer sirupösen Flüssigkeit, die erst nach sehr langer Zeit Kristalle und zwar solche von wasserfreiem Rubidiumtetrasulfid lieferte. Es besteht trotzdem noch die Möglichkeit weiter, dass die u. a. von BLOXAM⁴ in der Kalium- und Ammoniumreihe gefundenen Typen z. B. M_4S_5 , M_4S_9 in der Tat reine Verbindungen sind.

Was die Einteilung der von uns erhaltenen Sulfide anlangt, so könnte man vorschlagen, die Sulfide bis zum Disulfid einschliesslich als niedere, von den schwefelreicheren, höheren Sulfiden abzutrennen. Ein solcher Unterschied macht sich sehr deutlich in den Schmelzpunkten geltend. Zwischen den Schmelzpunkten der Disulfide und der Trisulfide besteht ein Unterschied von ca. 200° ; die schwefelreicheren Sulfide schmelzen, unter sich viel weniger stark verschieden, zwischen 160 und 231° . Eine etwas andere Einteilung wird nahegelegt durch den Einfluss, den das Anwachsen des Schwefelgehaltes auf den Sinn der Änderung des Schmelzpunktes ausübt. Wie früher

¹ *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 298.

² VAN'T HOFF, Über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie. Hamburg und Leipzig 1898, S. 15.

³ *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 304.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* **67** (1895), 277; **77** (1900), 752.

gezeigt, sinken die Schmelzpunkte mit wachsendem Schwefelgehalte vom Disulfid zum Tetrasulfid und zwar so, daß die Schmelzpunkte der Rubidiumverbindungen niedriger als die der Cäsiumverbindungen sind. Vom Tetrasulfid ab ist das Umgekehrte der Fall; auch liegen, absolut genommen, die Schmelzpunkte der Pentasulfide höher, als die der Tetrasulfide. Monosulfide und Disulfide indessen sind wiederum auch darin gleich und von den höheren Sulfiden verschieden, daß sie geschmolzen, wie Alkalien, Silikate (Gefäßmaterialien) stark angreifen. Ein sehr auffälliger Unterschied besteht in der Farbe der niederen und der höheren Sulfide. Die wasserfreien Mono- und Disulfide sind tiefdunkelrot, die reinen wasserhaltigen Verbindungen sind weiß. Von den Trisulfiden ab vertieft sich das Gelb, bzw. Gelbbrot der kristallwasserhaltigen bzw. der geschmolzenen Verbindungen mit wachsendem Schwefelgehalt. Die Tatsache, daß wasserhaltige Disulfide farblos sind, ist in der Reihe der anderen Alkalimetalle, für die aller Wahrscheinlichkeit nach dasselbe gilt, noch nicht erkannt worden. Es kann sein, daß die Disulfide dieser Elemente nach den älteren Arbeitsvorschriften überhaupt noch nicht rein erhalten worden sind; denn durch Eintragen von Schwefel in die wässrigen Lösungen der Monosulfide bilden sich, wie bereits mehrfach betont, nicht nur die Disulfidionen, sondern überwiegend die der höheren Sulfide.

Man kann z. B. zwei Flüssigkeiten erhalten, die gleich zusammengesetzt aber chemisch verschieden sind, wenn man einmal kristallisiertes Disulfid in Wasser löst und andererseits die berechnete Schwefelmenge in äquinormale Monosulfidlösung einträgt. Die ersten sind farblos, die zweiten rein gelb¹; hierdurch wird die Bildungstendenz größerer Polysulfidionen unmittelbar sichtbar.

Ein Vergleich der Cäsiumreihe und der Rubidiumreihe ergab deutliche Unterschiede nur hinsichtlich der Fähigkeit der Verbindungen Wasser anzuziehen und zu addieren und hinsichtlich der Flüchtigkeit. Die Schmelzen der Rubidiumsulfide sind durchweg stark hygroskopisch und zwar steigert sich diese Eigenschaft erheblich mit abnehmendem Schwefelgehalt. In der Cäsiumreihe sind nur die Monosulfide besonders zerfließlich. Hiermit geht Hand in Hand der Wassergehalt der aus Lösungen gewonnenen Verbindungen. Beide Pentasulfide kristallisieren wasserfrei. Das Cäsiumtetrasulfid

¹ Auch durch einen orientierenden Versuch über die Leitfähigkeit beider Lösungen ergab sich, wie nach den von KÜSTER erhaltenen Resultaten zu erwarten war, ein deutlicher Unterschied.

ebenfalls, während Rubidiumtetrasulfid normalerweise zwei Moleküle Wasser enthält. Die Trisulfide enthalten ein Molekül Wasser, das des Cäsiums verwittert indessen leicht. Auch die Disulfide enthalten je ein Molekül Wasser; doch konnten wir außer dem Rubidiumdisulfidmonohydrat höhere Hydrate beobachten. In bezug auf die Fähigkeit, Wasser zu binden, ordnen sich die Sulfide der Alkalimetalle nach deren Atomgewicht, wie die Verbindungen: Cs_2S_4 , $\text{Rb}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 4\frac{1}{2} - 9\text{H}_2\text{O}$, ferner CsSH , RbSH , $\text{KSH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaSH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigen. Bemerkenswert ist, daß im allgemeinen schwefelreichere Verbindungen wasserärmer sind.

Auf die verschieden starke Flüchtigkeit der Rubidium- und Cäsiumsulfide ist bereits im vorigen Kapitel hingewiesen worden.

Abschließend geben wir eine Übersicht über die Eigenschaften, die Darstellung und über die Kriterien der Einheitlichkeit der hierhergehörigen Stoffe. Die beigefügten römischen Ziffern I und II beziehen sich auf die zitierten Abhandlungen,¹ III auf die vorliegende.

Rubidiumhydrosulfid RbSH . Weiß glänzende, sehr zerfließliche Nadeln. Aus der wässerigen Lösung. (II)

Cäsiumhydrosulfid CsSH . Weiß; hygroskopisch. Ebenso. (II)

Rubidiummonosulfid, wasserfrei Rb_2S . Dunkelrot. Nicht rein dargestellt. Aus Dihydrat durch Entwässern. (II)

Rubidiummonosulfid Tetrahydrat $\text{Rb}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Weißse, äußerst zerfließliche Kristallmasse. A. Durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol und Äther, zunächst als Öl. B. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung. (II)

Rubidiummonosulfid Dihydrat $\text{Rb}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Weißse Kristallmasse. Durch Entwässern von Tetrahydrat bei 200° . (II)

Cäsiummonosulfid Tetrahydrat $\text{Cs}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Weißse Kristalle. Wie Rubidiummonosulfid Tetrahydrat B. (II)

Rubidiumdisulfid, wasserfrei Rb_2S_2 . Dunkelrot, meist amorph, äußerst hygroskopisch. Schmelzpunkt etwa 420° . Flüchtig oberhalb 950° . Aus Pentasulfid durch Entschwefeln im Wasserstoffstrom. Bildet sich auch aus dem Hydrat durch Entwässern. Charakterisiert durch die Entschwefelungskurve. (II, III)

Cäsiumdisulfid, wasserfrei Cs_2S_2 . Eigenschaften, Darstellung und Charakterisierung wie bei Rb_2S_2 . Etwas hygroskopisch. Schmelzpunkt etwa 460° . Verflüchtigt sich oberhalb 800° . (II, III)

¹ Ber. 38 (1905), 123 bzw. Z. anorg. Chem. 48 (1906), 297.

Rubidiumdisulfid Monohydrat $\text{Rb}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Weisse, quadratische (?), hygroskopische Kristalle. Aus wässriger Lösung des Anhydrids. Nicht aus Monosulfidlösungen und Schwefel zu erhalten. (III)

Rubidiumdisulfid Dihydrat bis Trihydrat $\text{Rb}_2\text{S}_2 \cdot 2 - 3\text{H}_2\text{O}$. Aus wässrigen Lösungen des Anhydrids. (III)

Cäsiumdisulfid Monohydrat $\text{Cs}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wie das entsprechende Rubidiumsalz. (III)

Rubidiumtrisulfid, wasserfrei Rb_2S_3 . Rotgelb bis bräunlichgelb, hygroskopisch. Erstarrt bei 213° . Im Stickstoffstrom zwischen 900° und 1000° etwas flüchtig. Durch Entschwefeln von Penta-sulfid im Stickstoffstrom; durch Eintragen von Schwefel in geschmolzenes Disulfid. Charakterisiert thermoanalytisch durch ein verdecktes Maximum und zwei eutektische Horizontalen; ferner durch die Entschwefelungskurve. (II, III)

Cäsiumtrisulfid, wasserfrei Cs_2S_3 . Wie Rubidiumtrisulfid Rb_2S_3 , erstarrt bei 217° . Verdampft im Stickstoffstrom oberhalb von 800° . Auch zu erhalten durch Entwässern des Monohydrats in lachsfarbigem, nicht hygroskopischen Kristallblättchen. Charakterisiert thermoanalytisch durch zwei eutektische Linien, sowie durch die Entschwefelungskurve. (II, III)

Rubidiumtrisulfid Monohydrat $\text{Rb}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Gelbglänzende Kristallblättchen aus wässriger Lösung des Anhydrids. Nicht rein zu erhalten aus Monosulfidlösungen und Schwefel. (II, III)

Cäsiumtrisulfid Monohydrat $\text{Cs}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mattgelbe Blättchen aus dem Anhydrid durch Umkristallisieren. Nicht rein zu erhalten aus Monosulfidlösungen und Schwefel. (III)

Rubidiumtetrasulfid, wasserfrei Rb_2S_4 . Rotgelb. Schmelzpunkt $> 160^\circ$. Aus geschmolzenen niederen Sulfiden und Schwefel. Einmal auch aus einer Tetrasulfidlösung. Thermoanalytisch charakterisiert durch ein verdecktes Maximum und zwei eutektische Linien. (II, III)

Cäsiumtetrasulfid, wasserfrei Cs_2S_4 . Rotgelbe Schmelze, bzw. rotgelbe, luftbeständige Prismen. Nicht hygroskopisch. Schmelzpunkt $> 160^\circ$. Aus niederen Sulfiden und Schwefel im Schmelzfluss. Durch Eintragen von Schwefel in Monosulfidlösungen und Auskristallisieren. Charakterisiert thermoanalytisch durch ein verdecktes Maximum und zwei eutektische Linien. (II)

Rubidiumtetrasulfid Dihydrat $\text{Rb}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Lehmgelbe Prismen aus der wässrigen Lösung. (II)

Rb_4S_9 kleine, rote Kristallnadeln. Fraglich. (II, III)

Rubidiumpentasulfid Rb_2S_5 . Dunkelrote Kristalle. Rhombisch (?).

Hygroskopisch. An der Luft und mit Wasser zersetzlich; bedeutendes Kristallisationsvermögen. Leicht löslich in 70 % igem Alkohol. Nicht oder kaum löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Addiert Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 231° . Spez. Gew. 2.618 (15°). Aus geschmolzenen niederen Sulfiden und Schwefel. Darstellung aus Schwefel und Monosulfidlösungen. Charakterisiert: kristallographisch; durch Umkristallisieren; durch einheitlichen Erstarrungspunkt; durch das Maximum in der Schmelzkurvenkurve und durch zwei eutektische Linien. (I, II)

Cäsiumpentasulfid Cs_2S_5 . Wie Rubidiumpentasulfid, aber nicht hygroskopisch; an der Luft ziemlich beständig. Bedeutendes Kristallisationsvermögen. Schmelzpunkt 210° . Spez. Gew. 2.806 (16°). Charakterisiert durch Umkristallisieren, durch einheitlichen Schmelzpunkt, durch das Maximum in der Schmelzkurve und durch zwei eutektische Linien. (I, II)

Rubidiumhexasulfid Rb_2S_6 . Braunrot. Durch Zusammenschmelzen von Schwefel und niederen Sulfiden. Schmelzpunkt 201° unter Zersetzung. Charakterisiert thermoanalytisch durch ein verdecktes Maximum, eine eutektische Linie und die Schmelzpunktlinie des an Schwefel gesättigten Sulfids. (II)

Cäsiumhexasulfid Cs_2S_6 . Wie Rubidiumhexasulfid. Schmelzpunkt 186° . Charakterisiert thermoanalytisch durch das Maximum in der Schmelzkurve und wie Rb_2S_6 . (II)

Clausthal, Chem. Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 1906.

Zur Thermodynamik des heterogenen hydrolytischen Gleichgewichtes.

Von

F. DOLEZALEK und K. FINCKH.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Theoretischer Teil.

Das heterogene hydrolytische Gleichgewicht ist vom Standpunkt der Phasenlehre bereits von DITTE¹, Le CHATELIER² und HOITSEMA³ an dem System $\text{HgO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ studiert worden. Eine eingehende thermodynamische Behandlung ist in diesem Falle nicht möglich, da die flüssige Phase H_2SO_4 und HgSO_4 in beträchtlicher Menge enthält. Für ideale verdünnte Lösungen sind von ABEGG⁴ und seinen Schülern (A. J. COX⁴ und A. JÄGER⁵) die das Gleichgewicht beherrschenden Beziehungen aufgestellt und an den Systemen $\text{HgO} - \text{H}_2\text{F}_2 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ag}_2\text{O} - \text{HBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ experimentell erprobt worden.

Für den Fall, daß zwei Bestandteile (Salz und Base oder Salz und Säure) schwer löslich sind, ist eine allgemeine (auch für konzentrierte Lösungen gültige) thermodynamische Behandlung des Problems möglich, wie durch nachstehende Untersuchung gezeigt werden soll. Die strenge, hypothesenfreie, thermodynamische Behandlung dieses Problems ist besonders deshalb von Bedeutung, weil sie es ermöglicht, die Neutralisationsenergie für viele Basen und Säuren exakt zu berechnen und damit die Stärke dieser Säuren einer Base gegenüber oder der verschiedenen Basen einer Säure gegenüber für beliebig hohe Konzentrationen zahlenmäßig in Energie-
maß anzugeben.

¹ *Ann. de l'Ec. norm. Sup.* [II] 5 (1876), 83.

² *Compt. rend.* 100 (1885), 739.

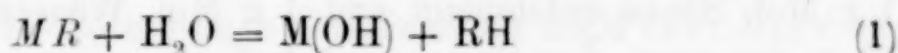
³ *Zeitschr. phys. Chem.* 17 (1895), 651.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 1.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 26.

a) Maximale Arbeit der Hydrolyse.

Die Hydrolyse wird im Falle eines einwertigen Metalles dargestellt durch die Gleichung:



worin M das Metall und R den Säurerest bedeutet. Bei mehrwertigen Metallen treten mehrere Moleküle Wasser in Reaktion. Wird an Stelle des Hydroxydes das Oxyd gebildet (wie z. B. in untenstehendem Beispiel) so ist der Wasserverbrauch bei der Hydrolyse dementsprechend geringer.

Sind Salz MR und Base MOH sehr wenig löslich und als Bodenkörper vorhanden, so sind deren aktive Massen konstant und diese Stoffe praktisch ohne Einfluß auf die aktive Masse des Wassers: Das Gleichgewicht ist dann nur durch die Konzentration der freien Säure bestimmt, d. h. es gibt bei gegebener Temperatur nur eine einzige stabile Säurekonzentration; wir wollen dieselbe mit $DITTE$ als „hydrolytische Grenzkonzentration“ bezeichnen. Fügt man mehr Säure hinzu, so wird dieselbe quantitativ vom Bodenkörper aufgenommen. Setzt man Wasser hinzu, so wird aus dem Bodenkörper durch Hydrolyse soviel Säure freigemacht, daß wieder die Grenzkonzentration entsteht. Das Analoge gilt, wenn in dem System die Bestandteile Salz und Säure schwer löslich, die Base aber leicht löslich ist. Es stellt sich dann stets eine hydrolytische Grenzkonzentration der Basenlösung ein. Die experimentelle Bestimmung der hydrolytischen Grenzkonzentration ist in beiden Fällen leicht ausführbar durch Schütteln der schwerlöslichen Bestandteile (Salz und Base oder Salz und Säure) mit Säurelösungen (bzw. Basenlösungen) verschiedener Konzentration. Die Kenntnis der Grenzkonzentration ermöglicht es nun, die maximale Arbeit bei der Hydrolyse (und damit auch die Neutralisationsenergie) des Salzes in einer Lösung von beliebiger Konzentration zu berechnen und zwar mittels nachstehenden Kreisprozesses. Wir denken uns zwei große Gefäße (I und II), von denen das eine (I) mit derjenigen Säurelösung gefüllt ist, in welcher wir die Hydrolysenarbeit berechnen wollen; es enthalte pro Mol. Wasser ν Mole Säure. Gefäß II enthalte Säure von der hydrolytischen Grenzkonzentration. Es seien darin pro Mol. Wasser ν_0 Mole Säure. Die Hydrolyse von 1 g Mol. Salz MR in I liefere die Arbeit A . Wir erhalten nach Gleichung 1 1 g Mol. fester Base (MOH), außerdem eine Vermehrung des Säuregehaltes in I

um 1 g Mol. HR und eine Verminderung des Wassergehaltes um $1\text{H}_2\text{O}$. Den Rückweg des Kreisprozesses führen wir aus, indem wir das g Mol. fester Base in das Gleichgewichtsgefäß II bringen. Dort verwandelt es sich ohne Arbeitsaufwand in festes Salz, dabei Gefäß II 1 g Mol. Säure entziehend und 1 g Mol. Wasser liefernd. Um alle Veränderungen des Systems rückgängig zu machen, brauchen wir jetzt nur noch 1 g Mol. Säure von I nach II und 1 g Mol. Wasser von II nach I zu schaffen. Zu ersterem Transport ist ein Arbeitsaufwand von ¹

$$-RT \int_v^{v_0} \frac{1}{v} \frac{\partial \ln p}{\partial v} dv$$

erforderlich, wenn R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und p die Wassertension der Säurelösungen bedeutet. Der Wassertransport erfordert einen Arbeitsaufwand von

$$-RT \int_v^{v_0} \frac{\partial \ln p}{\partial v} dv.$$

Die maximale Arbeit bei der Hydrolyse von 1 g Mol. Salz in Säurelösung von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{O} + v\text{HR}$ beträgt daher

$$A = -RT \int_v^{v_0} \left(\frac{1}{v} + 1 \right) \frac{\partial \ln p}{\partial v} dv. \quad (2)$$

Diese Gleichung gilt für beliebig hohe Konzentrationen. Im Gebiet der sehr verdünnten Lösungen jedoch nur solange, als die Löslichkeit von Base und Salz hinreichend klein gegen die Säurekonzentration ist. Von da ab sind die von ABEGG (l. c.) gegebenen Beziehungen für verdünnte Lösungen zu benutzen, in den großen Verdünnungen gelten ja gerade diese mit voller Strenge.

Gleichung 2) läßt sich für die verschiedenen Konzentrationsgebiete in bequemere Beziehungen überführen.

Für verdünntere Lösungen verschwindet 1 neben $\frac{1}{v}$ und es wird

¹ Vergl. z. B. DOLEZALEK, Berichte d. deutsch. phys. Ges. 1903, S. 90.

$$A' = -RT \int_v^{v_0} \frac{1}{v} \frac{\partial \ln p}{\partial v} dv = \text{nahe } iRT \ln \frac{v_0}{v} \quad (3)$$

wenn i den mittleren isotonischen Koeffizienten nach VANT HOFF der Säurelösungen im Konzentrationsgebiet v bis v_0 bedeutet.

In extrem konzentrierten Lösungen verschwindet umgekehrt $\frac{1}{v}$ neben 1 und die Integration liefert dann:

$$A'' = RT \ln \frac{p}{p_0}. \quad (4)$$

Die Hydrolysenarbeit ist hier direkt aus dem Dampfdruckverhältnis von Hydrolysiersäure (p) und Grenzsäure (p_0) berechenbar.

Dieser Fall kommt vor, wenn Säure und Base sehr schwach und daher die Grenzsäure in sehr hohen Konzentrationen liegt.

In weniger konzentrierten Lösungen, jedoch oberhalb $v = 0.1$ ist über ein weites Konzentrationsgebiet $-\frac{\partial \ln p}{\partial v} = \text{konst.} = a$.¹ Gleichung 1 geht dann über in die Näherungsgleichung:

$$A''' = aRT \left[\ln \frac{v_0}{v} + (v_0 - v) \right] \quad (5)$$

Die Arbeitsgröße A ist dann aus der Konzentration berechenbar.

Genau dieselben Gleichungen werden erhalten, wenn in dem System Salz und Säure schwer löslich, die Base dagegen leicht löslich ist. Die Größen v , v_0 , a , i , p haben dann die gleiche Bedeutung für die betreffende Basenlösung.

Die Bestimmung der hydrolytischen Grenzkonzentration v_0 und einige Dampfdruckmessungen ermöglichen es also, die Affinität (Stärke) der verschiedenen Säuren einer schwerlöslichen Base gegenüber oder die Affinität leicht löslicher Basen einer schwer löslichen Säure gegenüber zu bestimmen und zwar für beliebig hohe Konzentrationen.

Entstehen bei der Hydrolyse eines Moles Salz mehrere Mole Säure oder werden mehrere Mole Wasser verbraucht, so sind die Teilintegrale von Gleichung 1 noch mit diesen Zahlen zu verviel-

¹ Berichte d. deutsch. phys. Ges. 1903, S. 93.

fachen und diese Faktoren auch in die Gleichungen 2—5 einzusetzen.

Enthält das Salz Hydratwasser, was jedoch bei den schwer löslichen Salzen nur selten der Fall sein dürfte, so kann bei der Hydrolyse auch Wasser an die Lösung abgegeben werden, und das Wasserintegral daher negatives Vorzeichen erhalten.

b) Temperatureinfluss.

Die hydrolytische Grenzkonzentration erleidet bei steigender Temperatur meist eine sehr starke Verschiebung nach höheren Konzentrationen. Die GröÙe dieser Verschiebung ist nach dem zweiten Wärmesatz durch die Wärmetönung U bei der Hydrolyse bestimmt. Die Einsetzung von A und $\frac{dA}{dT}$ aus Gleichung 2 in die HELMHOLTZsche Fassung des zweiten Hauptsatzes

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (6)$$

liefert sofort

$$U = RT^2 \frac{d}{dT} \int_v^{v_0} \left(\frac{1}{v} + 1 \right) \frac{\partial \ln p}{\partial v} dv. \quad (7)$$

Die Hydrolysenwärme U kann also ganz allgemein durch Auswertung des Dampfspannungsintegrals für zwei verschiedene Temperaturen berechnet werden.

Die Näherungsgleichungen 3—5 liefern für U die folgenden Näherungsbeziehungen:

Für verdünnte Lösungen ergibt sich aus Gleichung 6 und 3

$$U' = -iRT^2 \frac{\partial \ln v_0}{\partial T}. \quad (8)$$

Für extrem konzentrierte Lösungen aus Gleichung 6 und Gleichung 4

$$U' = -RT^2 \frac{\partial \ln \frac{p}{p_0}}{\partial T}. \quad (9)$$

Der rechts stehende Ausdruck ist nach KIRCHHOFF aus der differentialen Verdünnungswärme berechenbar. Bezeichnen wir mit Q

die Wärmemenge, welche beim Vermischen von x Molen Wasser mit y Molen Säure (bzw. Base) frei wird und setzen die differentiale Verdünnungswärme $\frac{\partial Q}{\partial x} = V$, dann wird

$$U'' = V_v - V_{v_0}. \quad (9a)$$

In sehr hohen Konzentrationen ist also die Hydrolysenwärme (Neutralisationswärme) direkt aus der Verdünnungswärme berechenbar. Doch gilt diese einfache Beziehung erst wenn die Konzentration so hoch ist, daß $\frac{1}{v}$ klein gegen 1 wird.

Für das mittlere Konzentrationsgebiet, in welchem die Näherungsgleichung 5 anwendbar ($v > 0.1$), ergibt sich durch Einsetzung von A und $\frac{dA}{dT}$ in Gleichung 6:

$$U''' = -aRT^2 \frac{dv_0}{dT} \left(\frac{1}{v_0} + 1 \right) - RT^2 \left[\ln \frac{v_0}{v} + (v_0 - v) \right] \frac{da}{dT}.$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite hat nur bei Lösungen mit beträchtlicher Verdünnungswärme einen merklichen Betrag, in den meisten Fällen kann es vernachlässigt werden; bei starker Verdünnungswärme macht es jedoch leicht 50% und mehr aus. Der Wert von

$$\frac{da}{dT} = - \frac{d}{dT} \frac{\partial \ln p}{\partial v}$$

läßt sich meist nicht mit genügender Genauigkeit den vorliegenden Tensionsmessungen entnehmen, man ist vielmehr auf die Berechnung aus der Verdünnungswärme V angewiesen. Die Ausführung dieser Berechnung ergibt:

$$\frac{da}{dT} = - \frac{\partial}{dT} \cdot \frac{\partial \ln p}{\partial v} = - \frac{1}{RT^2} \frac{\partial V}{\partial v}$$

$$\left(V = \frac{\partial Q}{\partial x} \right).$$

Durch Substitution in obige Gleichung erhält man:

$$U'' = \left[\ln \frac{v_0}{v} + (v_0 - v) \right] \frac{dV}{dv} - aRT^2 \frac{dv_0}{dT} \left(\frac{1}{v_0} + 1 \right). \quad (10)$$

Natürlich lassen sich die vorstehenden Gleichungen 7—10 auch dazu benutzen, um bei bekanntem U die Verschiebung der hydrolytischen Grenzkonzentration mit der Temperatur zu berechnen.

Da die Neutralisationswärme stets positiv, die Hydrolysenwärme U also negativ ist, so folgt aus obigen Gleichungen, daß die hydrolytische Grenzkonzentration v_0 sich bei steigender Temperatur stets nach höheren Konzentrationen verschieben muß. Die großen Werte der Neutralisationswärmen bedingen einen sehr starken Temperatureinfluss.

Aus Gleichung 10 ergibt sich sofort

$$\frac{dv_0}{dT} = \frac{v_0}{(1 + v_0) a R T^2} \left\{ \left[\ln \frac{v_0}{v} + (v_0 - v) \right] \frac{dV}{dv} - U''' \right\}. \quad (10a)$$

Der Faktor $\frac{\partial V}{\partial v} = \frac{\partial^2 Q}{\partial x \partial v}$ besitzt nur bei Lösungen mit starker Verdünnungswärme (wie z. B. Schwefelsäurelösungen) einen großen Wert. In weitaus den meisten Fällen ist daher das zweite Glied in obiger Klammer klein gegen das erste, so daß für konzentrierte Lösungen meist die Annäherung

$$\frac{dv_0}{dT} = - \frac{v_0 \cdot U'''}{(1 + v_0) a R T^2}$$

ausreicht. Für verdünnte Lösungen ergibt sich ganz entsprechend aus Gleichung 8

$$\frac{\partial \ln v_0}{\partial T} = - \frac{U}{i R T^2}.$$

Erfolgt die Hydrolyse nicht direkt bis zur Base, sondern in mehreren Stufen über basische Salze hinweg, so bekommen wir eine der Zahl der existenzfähigen basischen Salze entsprechende Anzahl von hydrolytischen Grenzkonzentrationen. Die Grenze für die Hydrolyse „Base — erstes basisches Salz“ liegt in der niedrigsten Säurekonzentration. In dem Maße wie sich die Zusammensetzung des basischen Salzes derjenigen des neutralen Salzes nähert, gehen die Grenzen in höhere Konzentrationsgebiete. Sämtliche Grenzen verschieben sich mit steigender Temperatur nach höheren Konzentrationen, jedoch, wie aus den letzten Gleichungen zu erkennen, mit außerordentlich verschiedener Geschwindigkeit. Die Neutralisationswärme ($-U$) von Base zum ersten basischen Salz ist nämlich

weitaus gröfser, wie die vom ersten basischen Salz zum nächsten neutraleren und diese letztere wiederum gröfser als die der nachfolgenden Neutralisationsstufe usw. Nach vorstehenden Gleichungen verschieben sich daher die unteren Grenzen viel stärker mit der Temperatur als die oberen, müssen also die letzteren bei steigender Temperatur schnell einholen. Hieraus folgt mit Notwendigkeit, dafs die Zahl der existenzfähigen festen basischen Salze mit der Temperatur stark abfallen mufs.

2. Experimenteller Teil.

Hydrolyse von Bleidisulfat.

Zur Prüfung und Anwendung der im vorigen Abschnitt gegebenen Beziehungen wurde die Hydrolyse des Sulfats des vierwertigen Bleis ($\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$) in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration untersucht.

Das Bleidisulfat bietet für die heterogene Hydrolyse ein ganz besonders günstiges Beispiel, da dasselbe sehr wenig löslich, seine Base (PbO_2) so gut wie unlöslich und bei Zimmertemperatur Hydrolyse auch noch in recht konzentrierten Schwefelsäurelösungen eintritt. Ausserdem ist bei diesem Stoff auch eine direkte elektrometrische Messung der Hydrolysenarbeit möglich.

Ferner gehören die Schwefelsäurelösungen bezüglich Dampfspannung, Verdünnungswärme usw. zu den bestuntersuchten, wodurch eine vollständige Prüfung der abgeleiteten Gleichungen ermöglicht wird.

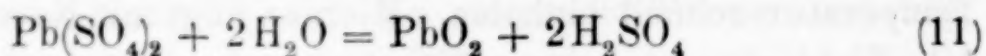
Das Bleidisulfat ist zuerst von ELBS¹ dargestellt und sein Verhalten von ihm mit seinen Schülern in mehreren wertvollen Untersuchungen studiert worden.

Das Bleidisulfat wird erhalten durch Elektrolyse einer mässig verdünnten Schwefelsäurelösung (Dichte ca. 1.74) unter Anwendung einer Bleianode. Das in der Schwefelsäure nur wenig lösliche Bleidisulfat fällt als weisses Pulver zu Boden. Durch poröse Tonplatten kann man dem Salz die gröfste Menge anhaftender Schwefelsäure entziehen, eine vollständige Befreiung von den letzten Resten freier Schwefelsäure ist jedoch weder auf diesem noch auf anderem Wege bisher gelungen.

¹ ELBS, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6, 46. — E. u. F. FISCHER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 343. — E. u. R. NÜBLING, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9, 776 (1899 bis 1903).

Infolge dieser Schwierigkeit haben die untenstehenden kalorimetrischen Messungen etwas an Genauigkeit verloren.

ELBS hat gezeigt, daß sich das Bleidisulfat in konzentrierteren Schwefelsäurelösungen unverändert hält, durch verdünnte Säure oder Wasser aber augenblicklich zerlegt wird im Sinne der Gleichung:



Durch Hydrolyse gewonnenes Bleisuperoxyd kann durch konzentrierte Schwefelsäure wieder in Disulfat zurückverwandelt werden. Der durch Gleichung 11 wiedergegebene Vorgang ist also reversibel und können daher auf ihn die obigen Gleichungen angewandt werden. Über die Verdünnung der Schwefelsäure, bei welcher zuerst Hydrolyse auftritt, sind von ELBS nur ungefähre Angaben gemacht, es mußte daher zunächst eine genaue Bestimmung der hydrolytischen Grenzkonzentration für verschiedene Temperaturen vorgenommen werden.

a) Bestimmung der hydrolytischen Grenzkonzentration.

Zu diesem Zweck wurde einerseits Bleidisulfat, andererseits durch Hydrolyse gewonnenes Bleisuperoxyd, mit verschiedenen konzentrierten Schwefelsäurelösungen bei mehreren Temperaturen im Thermostaten geschüttelt. Die Hydrolyse ist an der Braunfärbung leicht zu erkennen.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind nachstehend tabellarisch und in Fig. 1 graphisch wiedergegeben.

/ Hydrolyt. Grenze.

Temp. in ° C	Dichte 15°	% H ₂ SO ₄	ν_0
0	1.458	55.8	0.232
17.2	1.525	62.0	0.300
25	1.558	64.9	0.340
40	1.599	68.4	0.398
50	1.618	70.2	0.433

Die hydrolytische Grenzkonzentration ν_0 steigt hiernach nahe geradlinig mit der Temperatur an. Der mittlere Temperaturkoeffizient beträgt: $\frac{d \nu_0}{d T} = 0.0040$.

b) Elektrometrische Messungen.

Die Berechnung der Hydrolysenwärme aus obigen ν_0 -Werten mittels Gleichung 10 ergab zunächst keine Übereinstimmung mit den Kalorimetermessungen. Es wurde daher vermutet, daß bereits oberhalb der hydrolytischen Grenze eine Veränderung des Bodenkörpers eintritt, zumal auch beobachtet war, daß das schwach gelb

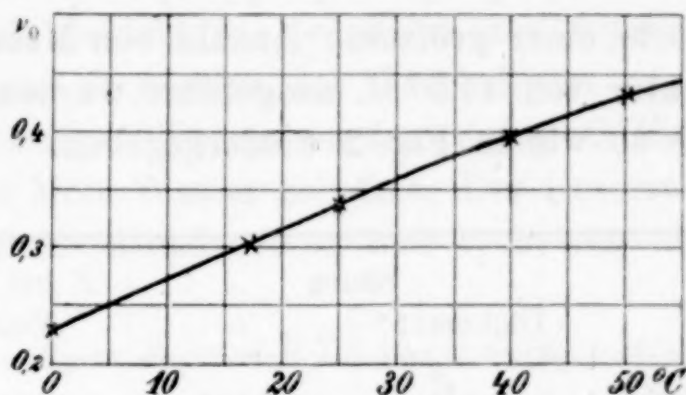
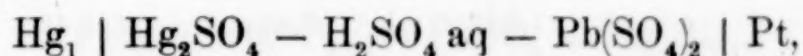


Fig. 1.

gefärbte Disulfat bei einer gewissen Verdünnung der Schwefelsäure eine rein weiße Farbe annahm; auch zeigte sich beim Anreiben des Disulfates mit solchen Schwefelsäuren ein deutliches Abbinden. Eine analytische Untersuchung des Bodenkörpers war nicht ausführbar, da man, wie erwähnt, das Salz nicht gänzlich von der anhängenden Schwefelsäure befreien kann. Es blieb daher nur die Möglichkeit, die Zusammensetzung desselben auf physikalischem Wege zu ermitteln. Dies gelang auch in vollkommener Weise durch Messung der elektromotorischen Kraft eines Elementes von der Zusammensetzung



bestehend aus einer blanken Platinelektrode, welche mit Bleidisulfat bedeckt ist, und einer Merkurosulfat-Elektrode.¹ Beide Elektroden tauchen in die gleiche Schwefelsäurelösung. Die Disulfatelektrode stellt sich in einigen Stunden auf den maximalen Wert ein, verbleibt auf diesem mehrere Stunden, um dann langsam abzufallen. Der Abfall erfolgt durch katalytische Reduktion des Disulfates durch die Platinelektrode unter Entweichen von Sauerstoff. Infolge dieses Umstandes konnten die Messungen nur mit einer Genauigkeit von 0.01 Volt ausgeführt werden. Beide Elektroden waren in kleinen

¹ Die Verwendung einer Bleischwammelektrode an Stelle der Quecksilber-elektrode verbietet sich wegen der Reduktion der konzentrierten Säuren durch Bleischwamm.

Glaspfeifen enthalten und standen in einem größeren Gefäß mit Schwefelsäurelösung, welches in einen Thermostat eingesetzt war. Die Potentialmessungen geschahen durch Kompensation. Bei den Messungen an verdünnteren Lösungen, unterhalb der hydrolytischen Grenze, wurde das Disulfat durch Superoxyd ersetzt, welches durch Hydrolyse von Disulfat erhalten oder elektrolytisch aus Bleinitrat dargestellt war.

Die Mittelwerte einer größeren Anzahl von Messungen, welche bei einer Temperatur von 11.5° C. ausgeführt wurden, sind in nachstehender Tabelle so wie in Fig. 2 wiedergegeben.

	Säure		E bei 11° Volt	
	Dichte 15°	ν		
Hg—PbO ₂ (hydrolytisch)	1.273	0.104	1.13	labil
	1.461	0.235	1.29	
	1.507	0.280	1.32	
	1.566	0.349	1.37	
	1.613	0.428	1.42	
	1.665	0.525	1.57	
Hg—Disulf. bas.	1.507	0.280	1.30	
	1.566	0.349	1.32	
	1.609	0.418	1.37	
	1.637	0.467	1.42	
	1.665	0.525	1.44	
Hg—Disulf. neutr.	1.703	0.634	1.49	
	1.732	0.734	1.48	
	1.839	3.61	1.49	

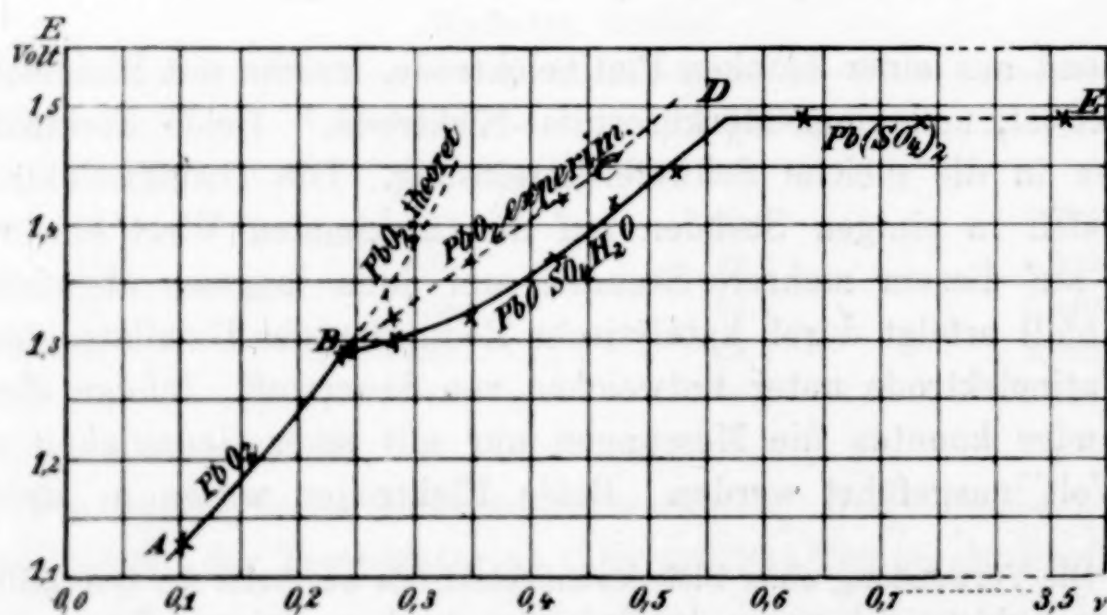


Fig. 2.

Die Messungen mit elektrolytisch gefälltem Bleisuperoxyd ergaben ein wenig geringere Werte (ca. 0.01 Volt), wie die mit hydrolytischem Superoxyd. Anscheinend liegt die Ursache hierfür darin, daß die Elektrolyse kristallisiertes, die Hydrolyse von Disulfat jedoch amorphes Superoxyd liefert; vielleicht ist aber auch verschiedene Korngröße die Veranlassung. Das Kurvenstück *AB* in Fig. 2 bezieht sich auf das Element $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq} - \text{PbO}_2/\text{Pt}$. Der stromliefernde Prozess besteht in Reduktion des Superoxydes zu festem Plumbosulfat und Oxydation des Quecksilbers zu festem Merkuro-sulfat. Der flüssigen Phase werden daher 2 Mole Schwefelsäure entzogen und 2 Mole Wasser geliefert. Der Unterschied der E. M. K. bei zwei Säurekonzentrationen v_2 und v_1 beträgt daher:¹

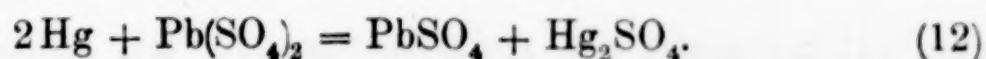
$$E_2 - E_1 = a R T \left[\ln \frac{v_2}{v_1} + (v_2 - v_1) \right]$$

oder für BRIGGSche Logarithmen und 11.5°C (a für $11.5^\circ = 8.1$ S. 95)

$$E_2 - E_1 = 0.456 \left[\log^{10} \frac{v_2}{v_1} + \frac{(v_2 - v_1)}{2.303} \right].$$

Für die Konzentrationen (Fig. 2) $v_2 = 0.235$, $v_1 = 0.104$ ergibt die Berechnung $E_2 - E_1 = 0.187$ Volt, während aus den Messungen der hiermit bis auf die Meßfehler übereinstimmende Wert von $1.29 - 1.13 = 0.16$ Volt folgt.

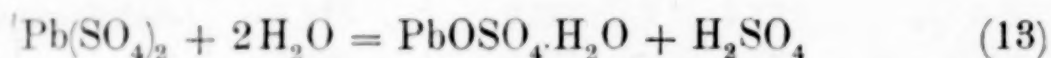
Der stromliefernde Prozess in dem Element Hg-Disulfat ist gegeben durch die Gleichung:



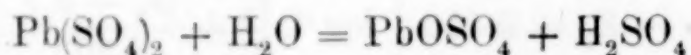
In dieser Gleichung sind nur feste Stoffe enthalten, die Reaktion spielt sich ganz in der festen Phase ab. Die E.M.K. müßte daher unabhängig von der flüssigen Phase, also auch von der Säurekonzentration v sein. Fig. 2 (*DE*) zeigt, daß in der Tat von $v = 0.55$ bis über $v = 3.5$ (58–95 % H_2SO_4) also über ein sehr weites Konzentrationsgebiet diese Forderung der Theorie exakt erfüllt ist. Unter $v = 0.57$ (bei *D*) beginnt jedoch die E.M.K. stark zu fallen und zwar um 0.2 Volt bis sie bei *B* die Superoxydkurve schneidet. Dieser Abfall der E.M.K. ist nur dadurch zu erklären, daß in dem Element Hg-Disulfat bei Konzentrationen unterhalb $v = 0.57$

¹ Vergl. Berichte d. deutsch. phys. Ges. 1903, S. 87.

die chemischen Umsetzungen eine Verdünnung der Schwefelsäurelösung herbeiführen. Dieses ist aber nach Gleichung 12 nur dann möglich, wenn das Disulfat sich in Konzentrationen unter $v = 0.57$ teilweise hydrolysiert, ein basisches Salz bildet, was bewirkt, daß bei Stromschluß ein Säureverbrauch eintritt. Die Unmöglichkeit, das Disulfat ganz von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien, schloß, wie erwähnt, eine analytische Bestimmung der Zusammensetzung des basischen Salzes aus. Der Verlauf des Kurvenstückes *BD* in Fig. 2 ermöglicht jedoch die Zusammensetzung festzustellen. Das dem Bleidisulfat entsprechende Zinndisulfat liefert ein basisches Salz von der Zusammensetzung $\text{SnOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das Titandisulfat angeblich ein solches von der Zusammensetzung TiOSO_4 . Erfolgt die Hydrolyse des Bleidisulfates in analoger Weise, so muß dieselbe entweder nach der Gleichung

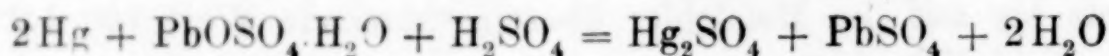


oder nach der Gleichung



geschehen.

In ersterem Fall würde der stromliefernde Prozess in dem Hg-Disulfatelement gegeben sein durch die Gleichung



in letzterem Fall durch



Das erstere Sulfat würde an die Lösung $2\text{H}_2\text{O}$, das letztere nur $1\text{H}_2\text{O}$ abgeben; beide verbrauchen $1\text{H}_2\text{SO}_4$. Der Unterschied der E.M.K.-Werte bei den Konzentrationen v_2 und v_1 beträgt daher im ersten Fall:

$$E_2 - E_1 = a R T \left[\frac{1}{2} \ln \frac{v_2}{v_1} + (v_2 - v_1) \right]$$

in letzterem

$$E_2 - E_1 = \frac{a R T}{2} \left[\ln \frac{v_2}{v_1} + (v_2 - v_1) \right].$$

Die Konstante a berechnet sich aus den Tensionsmessungen von DIETERICI bei 0°C zu 8.4. Die Änderung von a mit der Temperatur beträgt nach Seite 87

$$\frac{da}{dT} = -\frac{1}{RT^2} \cdot \frac{\partial V}{\partial v} \left(V = \frac{\partial Q}{\partial x} \right).$$

Nach den J. THOMSENSchen Messungen gilt für die Mischungswärme von x Mol. Wasser mit y Mol. Schwefelsäure bei den höheren Konzentrationen:

$$Q = \frac{x \cdot y}{x + 1.798 y} \cdot 17860$$

also

$$V = \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{1.798 y^2}{(x + 1.798 y)^2} \cdot 17860 = \frac{1.798 v^2}{(1 + 1.798 v)^2} \cdot 17860,$$

mithin:

$$\frac{\partial V}{\partial v} = \frac{2 \cdot 1.798 \cdot v}{(1 + 1.798 v)^3} \cdot 17860.$$

Für das mittlere v im Konzentrationsgebiet BD ($v = 0.4$) ist

$$\frac{\partial V}{\partial v} = 5050 \text{ kal.}$$

Für 11.5°C ($T = 284$, $R = 1.991 \text{ kal.}$), folglich

$$\frac{da}{dT} = -\frac{5050}{1.991 \cdot 284^2} = -0.031.$$

Die Konstante a besitzt daher für 11° den Wert:

$$8.4 - 0.3 = 8.1.$$

Unter Annahme der Zusammensetzung des basischen Sulfats nach der Formel $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ müßte daher (vergl. S. 93 u. 94)

$$E_2 - E_1 = 0.456 \left[\frac{1}{2} \log^{10} \frac{v_2}{v_1} + \frac{(v_2 - v_1)}{2.303} \right]$$

sein, unter Annahme des Sulfats PbOSO_4 dagegen

$$E_2 - E_1 = 0.228 \left[\log^{10} \frac{v_2}{v_1} + \frac{(v_2 - v_1)}{2.303} \right].$$

Die Berechnung ergibt für die Konzentrationen $v_2 = 0.525$ und $v_1 = 0.280$ bei Annahme des wasserhaltigen Sulfats $E_2 - E_1 = 0.111 \text{ Volt}$, für das wasserfreie Sulfat dagegen $E_2 - E_1 = 0.086 \text{ Volt}$. Aus den Messungen (Tabelle 2) erhält man: $1.44 - 1.30 = 0.14 \text{ Volt}$.

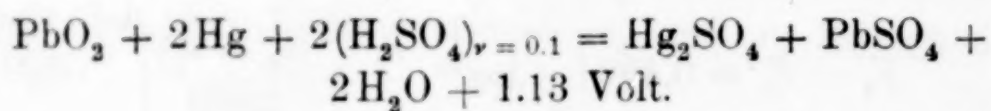
Dieser Wert stimmt mit dem unter Annahme des wasserhaltigen Sulfats von der Formel $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhaltenen soweit überein, als es die Genauigkeit der Messung zulässt. Die Formel $\text{PbOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ würde bereits einen zu grossen Wert (0.16 Volt) bedingen.

Wir müssen daher — besonders auch mit Rücksicht auf die untenstehenden Berechnungen — annehmen, dass dem basischen Disulfat im Konzentrationsgebiet BD die Formel $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Hierdurch erklärt sich auch die beobachtete Tatsache, dass beim Anrühren von Disulfat mit Schwefelsäure von den zwischen B und D liegenden Konzentrationen ein Abbinden (Eindicken), ähnlich wie bei Gips, eintritt. Nach Gleichung 13 werden ja der Anrührlösung $2\text{H}_2\text{O}$ entzogen und nur $1\text{H}_2\text{SO}_4$ zugeführt.

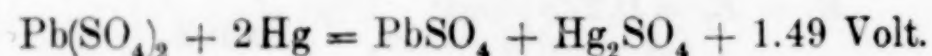
Die elektromotorischen Kräfte zeigen also, dass die Hydrolyse des Bleidisulfats in zwei Stufen vor sich geht. Die der ersten Stufe von $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ zu $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechende hydrolytische Grenzkonzentration liegt bei $\nu'_0 = 0.57$ (11.5°C), die untere Grenze, welche den Übergang $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{PbO}_2$ charakterisiert, liegt nach diesen Messungen bei $\nu_0 = 0.24$. Die obigen Schüttelversuche ergaben für 11.5° (Fig. 1) $\nu_0 = 0.28$. Der geringe Unterschied in den ν_0 -Werten erklärt sich schon durch Fehler von 0.01 Volt in den elektrischen Messungen. Die durch Schütteln erhaltenen Werte von ν_0 sind jedenfalls die zuverlässigeren.

Die obigen elektrischen Messungen erlauben unmittelbar die bei der Hydrolyse von Disulfat leistbare Arbeit anzugeben. Wir wollen diese Berechnung für eine Säurekonzentration von $\nu = 0.1$ (35% H_2SO_4) ausführen.

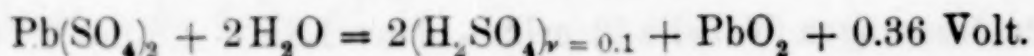
Die E.M.K. des Superoxydelements beträgt in dieser Säure (Fig. 2) 1.13 Volt. Wir haben daher die Energiegleichung:



Das Element mit neutralem Disulfat liefert, unabhängig von der Säurekonzentration:



Die Subtraktion beider Gleichungen gibt schliesslich für die Hydrolyse:



Der thermodynamische Kreisprozess, angewandt auf die beiden Stufen der Hydrolyse ergibt unter Anwendung der Näherungsgleichung 5 für die pro Mol. Disulfat im ganzen gewinnbare Hydrolysenarbeit

$$A = a \cdot R T \left[\ln \frac{v_0 \cdot v'_0}{v^2} + 2(v'_0 - v) \right]$$

oder nach Einsetzung der Werte von R in Volt pro 2 Äquivalente, $T = 284$, $a = 8.1$, $v_0 = 0.28$, $v'_0 = 0.57$, $v = 0.1$ und Verwendung BRIGGScher Logarithmen

$$A = 0.228 \left[\log^{10} \frac{0.28 \cdot 0.57}{0.1^2} + \frac{2(0.57 - 0.1)}{2.303} \right] = 0.367 \text{ Volt,}$$

in bester Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert 0.36 Volt.

Diese Übereinstimmung ist ein weiterer Beweis dafür, daß die angenommene Zusammensetzung des basischen Sulfats der Wahrheit entspricht.

b) Verschiebung der Grenzkonzentration mit der Temperatur. Kalorimetrische Messungen.

Zur Prüfung der oben abgeleiteten Gleichungen über den Einfluß der Temperatur auf das heterogene hydrolytische Gleichgewicht wurden kalorimetrische Messungen der Hydrolysenwärme des Bleidisulfats ausgeführt. Versuche, die bei der Hydrolyse gebundene Wärme direkt durch Eintragen von Disulfat in ein (im Kalorimeter befindliches) größeres Volumen verdünnter Säure zu messen, scheiterten an der Schwierigkeit, die dem Disulfat anhaftende Säure der Menge und Konzentration nach genügend genau zu bestimmen.

Die Messung mußte daher auf einem Umweg ausgeführt werden. Als solcher wurde gewählt die Bestimmung der Reduktionswärme von basischem Disulfat, neutralem Disulfat und Superoxyd mittels Nitrosulfonsäure. Als Kalorimeterflüssigkeit diente zur Messung von U der ersten Hydrolysenstufe Schwefelsäure von der Dichte 1.596 (15°C , 68.3 % H_2SO_4 , $v = 0.396$), für die zweite Stufe Säure von 1.753 Dichte (15°C , 81.9 % $v = 0.827$). Beide Säuren waren mit Salpetrigsäureanhydrid gesättigt, welches in bekannter Weise durch Erwärmen von Arsentrionyd mit Salpetersäure erhalten war.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme mittels Kalorifere ergab für die erste Säure den Wert 0.474, für die zweite 0.418. Die Reduktion von Superoxyd und Disulfat erfolgt bei starkem Rühren und einer Temperatur von 25° hinreichend schnell. Die

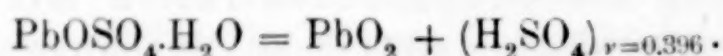
zur Verwendung gelangenden Proben wurden vorher mit reiner Säure von der gleichen Konzentration wie die Kalorimetersäure angerührt, um Wärmeeffekte durch die anhaftende Säure zu vermeiden. Zur Bestimmung der angewandten Disulfatmenge mußte wegen der Unmöglichkeit, die Säure ganz zu entfernen, eine Analysenprobe von dem gleichmäßig verrührten Brei genommen werden. Hierdurch wird natürlich die Genauigkeit der Messung etwas beeinträchtigt, doch entspricht sie noch vollkommen dem vorliegenden Zweck.

Die Reduktionswärmen betrugen bei 25° C. (Mittel von zwei Messungen.)

1 g-Mol. $\text{PbOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. . .	28500 cal. in Säure $\nu = 0.396$
1 g-Mol. PbO_2	46200 cal. in Säure $\nu = 0.396$

Daher beträgt die Hydrolysenwärme von 1 Mol. basischen Disulfats $28500 - 46200 = -17700$ cal., in der Säure von der Konzentration $\nu = 0.396$.

Die Hydrolyse erfolgt nach der Gleichung:



Die Hydrolyse in einer anderen Säurekonzentration unterscheidet sich vom obigen Wert daher nur durch den Unterschied der Beimischungswärme eines g-Mol. Schwefelsäure.

Für $\nu = 0.1$ ist daher die Hydrolysenwärme¹

$$U_{0.1} = -17700 + \left(\frac{\partial Q}{\partial \nu} \right)_{\nu=0.1} - \left(\frac{\partial Q}{\partial \nu} \right)_{\nu=0.396}.$$

$$U_{0.1} = -17700 + 12830 - 6098 = -10970 \text{ cal. bei } 25^\circ \text{ C.}$$

Setzen wir diesen Wert von U in Gleichung 10a ein, so erhalten wir für die Verschiebung der Grenze mit der Temperatur bei 25° ($\nu_0 = 0.340$, Fig. 1, $a = 7.7$)²

$$\frac{\partial \ln \nu_0}{\partial T} = -\frac{1}{a \cdot R T^2} \left(U_{0.1} - 2.303 \frac{\partial V}{\partial \nu} \log_{10} \frac{\nu_0}{\nu} \right)$$

$$= -0.735 \cdot 10^{-6} (-10970 - 3911 \cdot 2.303 \cdot 0.5315) = 0.0116$$

oder

$$\frac{d \nu_0}{d T} = \nu_0 0.0116 = 0.0039,$$

¹ Vergl. S. 95. In dem Ausdruck für Q ist hierfür $x = 1$, $y = \nu$ zu setzen.

² Die Glieder $(1 + \nu_0)$ und $(\nu_0 - \nu)$ in Gl. 10a fallen hier fort, da bei dieser Hydrolyse nach obiger Reaktionsgleichung kein Wasser verbraucht wird.

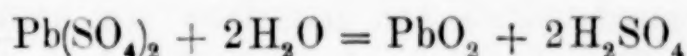
während die Messung (Fig. 1) den damit gut übereinstimmenden Wert von 0.0040 ergibt.

Berechnet man umgekehrt U aus dem gemessenen Wert von $\frac{d v_0}{d T}$, so erhält man natürlich eine gleich gute Übereinstimmung.

Die Reduktion des neutralen Disulfats wurde bei 34° C ausgeführt, um in der konzentrierten Säure eine schnellere Reduktion zu bewirken.

Es ergab sich die Reduktionswärme pro Mol. Disulfat zu 14300 cal., in Säure von der Konzentration $v = 0.827$. Die Umrechnung dieses Wertes auf 25° ist wegen Unkenntnis der spezifischen Wärmen nicht ausführbar, doch läßt sich übersehen, daß die Änderung nur klein sein kann. Die Reduktion von 1 g-Mol. Superoxyd¹ in der gleichen Säure ergab bei 34° einen Wärmewert von 45000 cal. Die ganze Hydrolyse von neutralem Disulfat zu Superoxyd besitzt daher in Säure von der Konzentration $v = 0.827$ eine Wärmetönung von $14300 - 45000 = -30700$ cal.

Die Hydrolyse verläuft nach der Gleichung:



es werden also 2 Mol. Säure gebildet und 2 Mol. Wasser verbraucht. Die Wärmetönung der ganzen Hydrolyse in derjenigen Säure, in welcher die Messungen am basischen Salz ausgeführt wurden ($v = 0.396$) beträgt daher:

$$\begin{aligned} & -30700 + 2 \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_{v=0.396} - \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_{v=0.827} \right] \\ & \quad - 2 \left[\left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_{v=0.396} - \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_{v=0.827} \right] \text{ cal.} \\ & = -23800 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Die Wärme für die Hydrolyse von basischem Sulfat zu Superoxyd betrug in der gleichen Säure -17700 cal. Der Wärmeeffekt der Halbhydrolyse „neutrales Salz — basisches Salz“ beläuft sich daher zu ca. -6100 cal. Der Wert ist natürlich sehr fehlerhaft, da er durch Differenzbildung gewonnen, doch dürfte er der Größen-

¹ Die Reduktionswärme von basischen Sulfat konnte in dieser Säure nicht gemessen werden, da dasselbe beim Anrühren mit dieser Säure sofort in neutrales Salz übergeht, daher mußte der Umweg über die ganze Hydrolyse gewählt werden.

ordnung nach richtig sein. Der Wärmeeffekt der ersten Hydrolysenstufe ist mithin, wie zu erwarten, viel kleiner als derjenige der zweiten und daher ist auch die Verschiebung der zugehörigen Grenzkonzentration mit der Temperatur kleiner. Die Berechnung mittels Gleichung 10 a ergibt $\frac{\partial v_0'}{\partial T} = \text{ca. } 0.0019$. Die beiden Grenzen nähern sich also bei steigender Temperatur und müssen in der Nähe von 140°C zusammenfallen. Bei dieser Temperatur geht also die Hydrolyse des Bleidisulfats direkt zum Superoxyd, basische Salze sind nicht mehr existenzfähig.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1906.

Berichtigung.

In meiner kürzlich erschienenen Arbeit über „Zersetzungsgeschwindigkeit von Stickoxyd“ (Bd. 49, S. 229) muß es auf S. 267 heißen: „Die einfache Gestalt der vorliegenden Gleichung bei der Dissoziation des NO bei hohen Temperaturen käme also dadurch zustande, daß der ungleiche Temperatureinfluß auf beide Reaktionen gegenüber dem Einfluß, der bei beiden Reaktionen gleich und konstant ist, kaum in Betracht kommt, woraus für die Gleichgewichtskonstante K , wenn auch keine Konstanz, so doch eine sehr viel kleinere Änderung mit der Temperatur (siehe die Arbeit von NERNST über Stickoxyd Bd. 49, S. 227) als für die Zersetzungsgeschwindigkeit k resultiert.“

In der Zusammenfassung S. 275 wurde unter 3 übersehen, daß bereits EMICH, *Monatshefte f. Chemie* **13** (1892), 615, konstatiert hatte, daß NO bei ca. 900° zerfällt, ohne aber andere als nur schätzungsweise Zahlen zu geben. Unter 5 und 6 bedeuten die Zahlen absolute Temperaturen und unter 7 muß es heißen, daß „die katalytische Einwirkung des Platins, deren Einfluß mit steigender Temperatur gegenüber der Geschwindigkeit der eigentlichen Gasreaktion nachläßt, ebenso wie die des Iridiums konstatiert wurde“.

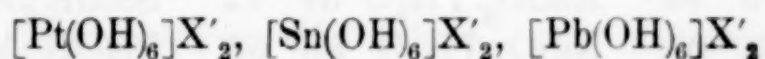
K. JELLINEK.

„Über eine neue Reihe isomorpher Salze.“

Von

I. BELLUCCI und N. PARRAVANO.

In früheren Mitteilungen¹ haben wir uns mit der den drei Reihen von Oxysalzen:



zukommenden Konstitution beschäftigt. Wir haben für dieselben die obigen Formeln nachgewiesen, indem wir uns auf zahlreiche Tatsachen chemischer Natur stützten. Unter den mannigfachen Erwägungen, die uns bewogen haben, ihnen die angegebene Konstitution beizulegen, wiesen wir auch auf das Vorhandensein eines Isomorphismus zwischen den Kaliumsalzen der drei Reihen hin. In der gegenwärtigen Mitteilung wollen wir uns eingehend mit diesen kristallographischen Beziehungen beschäftigen.

Es ist bekannt, daß, nachdem MITSCHERLICH sein Gesetz über den Isomorphismus formuliert hatte, zahlreiche Untersuchungen angestellt worden sind, um zu beweisen, daß aus der Ähnlichkeit der Kristallformen nicht immer eine analoge chemische Konstitution abgeleitet werden kann, da sich unter den verschiedenartigsten Substanzen eine Ähnlichkeit der kristallographischen Konstanten gefunden hat. Dies zufällige Zusammentreffen, das man als Isogonismus bezeichnet, darf jedoch nicht verwechselt werden mit dem wahren Isomorphismus, welcher die zwischen der Kristallform und der chemischen Konstitution bestehenden innigen Beziehungen ausdrückt. Gerade in unserem Falle offenbart sich ein wahrer Isomorphismus, der auf das entschiedenste dazu beiträgt, für die drei von uns studierten Reihen von Salzen jene aus unseren chemischen Versuchen hervorgehende Analogie der Konstitution zu erweisen.

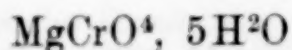
¹ BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 168. — BELLUCCI und PARRAVANO, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 142. — BELLUCCI e PARRAVANO, *Rendic. Acc. Lincei* **14**, 1. 378.

Dafs es sich wirklich um Isomorphismus handelt, zeigt vor allem die Tatsache, dafs die drei Kaliumsalze, die, wie man im folgenden sehen wird, im rhomboedriscen System kristallisieren, eine höchst bemerkenswerte Koinzidenz in den Winkelwerten aufweisen, eine Koinzidenz, die jene in der Reihe der rhomboedriscen Karbonate beobachtete bei weitem übertrifft und demselben Grade angehört wie jene äufserst genaue, die bei den Sulfaten der Magnesia-Reihe hervortritt. Wir führen die auf einige Karbonate und Sulfate bezüglichen Winkelwerte an, die unter den am meisten übereinstimmenden ausgewählt sind und setzen diejenigen unserer Oxysalze daneben:

CaCO_3 74° 55'	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 89° 26'	$\text{Pt}(\text{OH})_6\text{K}_2$ 74° 48'
MnCO_3 73° 09'	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 89° 22'	$\text{Sn}(\text{OH})_6\text{K}_2$ 75° 14'
FeCO_3 73° 00'	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 88° 56'	$\text{Pb}(\text{OH})_6\text{K}_2$ 75° 19'.

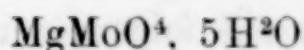
Man sieht, dafs die Differenz zwischen den äufseren Werten der einzelnen hier angeführten Reihen für die Karbonate 1° 55', für die Sulfate 0° 30' und für unsere Oxysalze 0° 31' beträgt. Folglich ist die zwischen den Winkelwerten unserer Reihe bestehende Differenz eine sehr geringe und dieser Umstand erscheint um so bedeutender, wenn man sich daran erinnert, dafs z. B. in der Reihe der rhomboedriscen Karbonate, von denen wir nur die am meisten übereinstimmenden Beispiele angeführt haben, zwischen den äufsersten Gliedern CaCO_3 und ZnCO_3 eine Winkeldifferenz von 2° 35' existiert. Man könnte demnach geneigt sein, den Isomorphismus zwischen den beiden letzteren Karbonaten auszuschliessen, wenn dieser sich nicht auf die Existenz einer ganzen Reihe dazwischen liegender Karbonate stützte und man nicht verschiedene Karbonate kannte, die Calcium und Zink in variierenden Mengen enthalten.

Aufserdem weifs man, dafs es unzweifelhaft isomorphe Verbindungen gibt, die noch beträchtlichere Differenzen in ihren Winkelwerten zeigen. Um uns kurz zu fassen, beschränken wir uns darauf, das Chromat und Molybdat, die mit fünf Molekeln Wasser kristallisieren, anzuführen, bei denen WYROUBOFF zuerst direkt den Isomorphismus der Chromate und Molybdate nachgewiesen hat und welche ansehnliche Winkeldifferenzen zeigen, wie aus ihren Konstanten hervorgeht:



$$a:b:c = 0.5883:1:0.5348$$

$$\alpha = 76^\circ 9'; \beta = 97^\circ 17'; \gamma = 108^\circ 14'$$



$$a:b:c = 0.5264:1:0.5732$$

$$\alpha = 80^\circ 43'; \beta = 98^\circ 52'; \gamma = 107^\circ 28'.$$

Noch bedeutendere Differenzen findet man z. B. in den hauptsächlichen Winkeln der normalen Kalium-Fluooxywolframat und -Molybdat, die SCACCHI untersucht hat, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt:

$\text{K}^2\text{WO}_2\text{F}^{14}.\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}^2\text{MoO}_2\text{F}^{14}.\text{H}_2\text{O}$
$(001):(100) = 81^\circ 13'$	$76^\circ 31'$
$(001):(10\bar{1}) = 129^\circ 6'$	$128^\circ 18'$
$(001):(110) = 83^\circ 46'$	$80^\circ 23'.$

Eine weitere Tatsache, die zugunsten des starken zwischen unseren drei Oxysalzen bestehenden Isomorphismus spricht, ist diese, daß die Kristalle von Kaliumplatinat, -Stannat und -Plumbat wechselseitig das eine in den Lösungen des anderen wachsen und die Kristallisation derselben bewirken. Wir erinnern in dieser Beziehung daran, daß das Kaliumplatinat und namentlich das Kaliumplumbat, welche für sich allein so schwer kristallisieren, leicht in schönen Kristallen erhalten werden, wenn man ihre alkalischen Lösungen mit einigen kleinen Kalium-Stannatkristallen besäet. Bisweilen ist es uns bei den übersättigten Lösungen von Kaliumplumbat begegnet, daß ein denselben zugesetzter kleiner Stannat- oder Platinatkristall ihre unmittelbare Kristallisation hervorrief, ähnlich einem wahren kristallischen Niederschlage. Es ist bekannt, daß diese Merkmale zu den entscheidensten gehören, um festzustellen, daß es sich um eine wahre Isomorphie handelt, wie es auch kürzlich von W. STORTENBECKER ans Licht gestellt worden ist.

Im folgenden setzen wir die auf unsere Bitte in betreff dieser Salze von Dr. F. ZAMBONINI in Turin unternommenen kristallographischen Messungen auseinander, so wie sie uns mitgeteilt sind,¹ indem wir uns vorbehalten, am Schluss einige andere Betrachtungen anzustellen. Wir halten es für unsere Pflicht, Herrn Dr. ZAMBONINI für die Freundlichkeit, mit der er unserem Gesuch nachgekommen ist, unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

¹ Zeitschr. f. Kristallographie usw. 41 (1905), 53.

Herr ZAMBONINI teilt uns folgendes mit:

Die Resultate meiner Messungen sind, kurz zusammengestellt, folgende:

Kaliumstannat. $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{K}_2$. Schon von MARIGNAC untersucht. Rhomboedrisch $\alpha = 70^\circ 0' 44''$ oder $a:c = 1:1.9588$. Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $s\{110\}$, $c\{111\}$, $p\{\bar{1}01\}$. Der Winkel $r:r = (100):(0\bar{1}0)$ beträgt $75^\circ 14\frac{1}{2}'$. Deutliche und leichte Spaltbarkeit nach der Basis. Doppelbrechung ziemlich stark, positiv.

Kaliumplumbat. $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{K}_2$. Irrtümlich von KLIEN als tetragonal betrachtet. Rhomboedrisch $\alpha = 70^\circ 10' 26''$ oder $a:c = 1:1.9518$. Beobachtete Formen: $r\{100\}$, $s\{110\}$, $c\{111\}$. Der Winkel $r:r$ ist $75^\circ 19\frac{3}{4}'$. Ziemlich deutliche Spaltbarkeit nach der Basis. Positive Doppelbrechung.

Kaliumplatinat. $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{K}_2$. Rhomboedrisch $\alpha = 69^\circ 11' 4''$ oder $a:c = 1:1.9952$. Beobachtete Formen: $r\{100\}$. Der Winkel $r:r$ beträgt $74^\circ 48'$. Deutliche Spaltbarkeit nach der Basis: positive Doppelbrechung.

Die drei eben beschriebenen Verbindungen kristallisieren in demselben Kristallsystem und in sehr nahestehender Form: Die Spaltbarkeit findet in der gleichen Richtung statt und der Sinn der Doppelbrechung ist immer derselbe. Die drei Verbindungen können daher als isomorph betrachtet werden.

Die durch Herrn Dr. ZAMBONINI vorgenommene genaue kristallographische Untersuchung dieser Salze, über welche ausführlich in der Zeitschrift für Kristallographie (loc. cit.) berichtet ist, ergab, daß die drei Verbindungen $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{K}_2$, untereinander isomorph sind. D. h. Platin, Zinn und Blei können in ihren vierwertigen Formen in diesem Typus hydroxylhaltiger Salze $[\text{Me}(\text{OH})_6]\text{X}_2$ wechselseitig einander substituiert werden, ohne wesentliche Unterschiede in den geometrischen Konstanten hervorzubringen, indem sie wirklich eine neue Reihe isomorpher Salze bilden. Unsere drei Salze in der Tat gehören zu demselben Kristallsystem und haben nahestehende Konstanten; alle spalten nach der Basis und besitzen positive Doppelbrechung. Nur der Habitus ist etwas verschieden, wie aus obiger Beschreibung zu ersehen ist.

Der festgestellte Isomorphismus zwischen diesen drei Körpern bietet ein gewisses Interesse, weil wir glauben, daß es das erste

Mal ist, wenn wir von den regulären Verbindungen¹ absehen, welche wenig Beweiskraft haben, daß der Isomorphismus zwischen einer Verbindung von Pb^{IV} und einer von Pt^{IV} direkt erkannt ist. Ferner haben wir einen weiteren Fall von Isomorphismus zwischen Verbindungen von Pb^{IV} und Sn^{IV} . Dieser letztere stützte sich bisher auf sehr wenige Beobachtungen und wurde von RETGERS² bestritten, der sich in der Tat bei der Besprechung der Verbindungen MeCl^6X_2 folgendermaßen ausdrückt: „ . . . indem nicht bloß Elemente, wie Silicium, Zinn und Blei, welche durchaus nicht isomorph sind“, und weiterhin „ . . . das Blei, welches mit Ca, Sr und Ba isomorph ist, stellt man in die Reihe des Kohlenstoff und Zinn, mit welchen es keine Isomorphie zeigt“. Nach dem, was uns auch Dr. ZAMBONINI mitteilt, kennt man in dieser Beziehung, ebenso mit Ausnahme der regulären Salze, nur zwei Fälle, nämlich die Tetraphenylverbindungen von Pb, Sn und Si, welche POLIS³ entdeckte und ARZRUNI und DÜSING kristallographisch untersuchten, und das von BRAUNER⁴ entdeckte Kaliumfluoplumpat $3\text{KF} \cdot \text{HF} \cdot \text{PbF}_4$, für welches URBA (ebenda) den Isomorphismus mit der entsprechenden, von MARIGNAC beschriebenen Zinnverbindung $3\text{KF} \cdot \text{HF} \cdot \text{SnF}_4$ bewies.

Die Isomorphie zwischen den drei von uns studierten Oxysalzen bestätigt also unzweifelhaft die Analogie ihrer Konstitution und kommt zu den zahlreichen chemischen Beweisen, auf die wir uns bisher gestützt hatten, hinzu.

In unserer Reihe von Oxysalzen wird ein Vergleich angestellt zwischen Verbindungen von Pt^{IV} , Sn^{IV} und Pb^{IV} , d. h. von Elementen, die zwei ganz verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören. Dies ist jedoch eine Tatsache, der man allgemein in allen Reihen isomorpher Salze, die uns die kristallographische Chemie darbietet, begegnet. Dieser Vergleich zwischen Verbindungen von Blei und Zinn mit denen von Platin möchte merkwürdig scheinen,

¹ Nämlich die Verbindungen PbCl^6X_2 , von welchem jene von NH_4 durch NIKOLJUKIN, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1889, 207, entdeckt wurde, während die ganze Reihe $\text{PbCl}^6(\text{NH}_4)_2$, PbCl^6K_2 , PbCl^6Rb_2 , PbCl^6Cs_2 , WELLS, *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 339, in oktaedrischen Kristallen (PIRSONN) darstellte. Solche Verbindungen können keinen Wert haben, um den Isomorphismus zwischen Pb^{IV} und Sn^{IV} festzustellen, weil andere Elemente, welche mit ihnen keine Beziehung haben, doch entsprechende Verbindungen bilden (Selen, Tellur).

² *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 109. 110.

³ *Berichte* 19 (1886), 1016; 22 (1889), 2918.

⁴ *Z. anorg. Chem.* 7 (1894), 1.

wenn man an einem engen Zusammenhang zwischen der Isomorphie und dem periodischen System festhalten will. Jedoch, wenn es einerseits eine große Menge von Tatsachen gibt, die zugunsten der Beziehungen zwischen der Isomorphie und dem periodischen System sprechen, so kann es doch andererseits nicht geleugnet werden, daß fortwährend neue isomorphische Beziehungen entdeckt werden, welche das periodische System fast ausschließen würde.

Insofern hat RETGERS (l. c.) recht, zu behaupten, daß man heutzutage ziemlich willkürlich verfährt, wenn man, bisweilen bejahend, bisweilen verneinend, die Isomorphie zur Stütze des periodischen Systems benutzt, was jedenfalls sehr bequem aber auch unwissenschaftlich ist.

Bisher tritt ein Punkt klar hervor, daß nämlich die wahre Isomorphie in den Fällen stattfindet, in welchen eine Ähnlichkeit der chemischen Konstitution vorhanden ist unabhängig von den strengen Anforderungen des periodischen Systems. Folglich darf die vollkommene chemische und kristallographische Analogie nicht überraschen, die in unserem Falle zwischen den Verbindungen der drei Elemente Pt^{IV} , Sn^{IV} und Pb^{IV} , für die bis jetzt noch keine bekannt war, hervortritt.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1906.

Über die Konstitution einiger Plumbate.

Von

I. BELLUCCI und N. PARRAVANO.

Die von einem von uns über die Platinat¹ und von beiden über die Stannat² ausgeführten Untersuchungen haben zum erstenmal die Existenz komplexer Oxysalze vom Typus $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}_2'$ und $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}_2'$ ins klare gestellt, welche durch enge genetische Beziehungen mit den entsprechenden Chlorsalzen $[\text{PtCl}^6]\text{X}_2'$ und $[\text{SnCl}^6]\text{X}_2'$ in Verbindung stehen. Die auf unsere Bitte von Dr. ZAMBONINI gütigst unternommenen kristallographischen Messungen haben erwiesen, daß zwischen den rhomboedrischen Formen beider Salze $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ und $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ Isomorphismus besteht.

Die Existenz dieser Oxyplatinate und Oxystannate hat uns veranlaßt, analoge Untersuchungen auf die Plumbate vom Typus des sogenannten Kalium-Metaplumbats $\text{PbO}^3\text{K}^2, 3\text{H}_2\text{O}$ auszudehnen; da es nicht unwahrscheinlich schien, daß dem letzteren, wegen der zwischen den Verbindungen von Sn^{IV} und Pb^{IV} herrschenden Analogie, vielmehr die Konstitution $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ zukomme. Dies will auch in diesem Falle soviel sagen, daß, dementsprechend, was wir schon für die Stannate vom Typus $\text{SnO}^3\text{X}_2', 3\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen hatten, die 3 Molekeln Wasser nicht als Kristallisation aufzufassen sind, sondern einen integrierenden Bestandteil der Konstitution des Plumbates bilden. Andererseits machten die bisher in Hinsicht des Plumbates $\text{PbO}^3\text{K}^2, 3\text{H}_2\text{O}$ vorliegenden kristallographischen Kenntnisse die von uns gegebene Erklärung unsicher. In der Tat war das Kristallsystem, dem dieses Salz angehört, noch nicht genau bestimmt, da FREMY es für rhomboedrisch hielt, während SEIDEL

¹ BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 168.

² BELLUCCI und PARRAVANO, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 142.

dasselbe als in Formen des dimetrischen Systems kristallisiert beschrieben hat. Diese Ungewissheit, die dem Nachweise der Konstitution des Plumbats nach der Formel $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ seinen Wert geraubt hätte, riet uns an, das kristallographische Studium dieses Salzes wieder aufzunehmen. Nach langen Versuchen ist es uns gelungen, ein vortreffliches Material für diese Untersuchung zu gewinnen. Dr. ZAMBONINI, dem wir dieses Material für das kristallographische Studium übergeben haben, war so freundlich, uns die Resultate seiner Messungen mitzuteilen, aus denen unzweifelhaft hervorgeht, daß auch das Kaliumplumbat in den Formen des rhomboedrigen Systems kristallisiert und in engen isomorphen Beziehungen zu dem Platinat $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ und dem Stannat $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ steht. Mit den kristallographischen Messungen, auf Grund deren sich dieser Isomorphismus feststellen läßt, beschäftigen wir uns eingehend an anderen Orten.

Das gewonnene Resultat besitzt ein gewisses Interesse, da es die neue Erklärung nach der Formel $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{X}_2'$ bestätigt, die wir nach den chemischen Versuchen, zu denen wir jetzt übergehen, den in Betracht gezogenen Plumbaten geben möchten.

Experimenteller Teil.

Im Gegensatz zu den Stannaten und noch mehr zu den Platinaten sind von den Plumbaten verschiedene Typen bekannt. Wir behandeln hier nur die auf den Typus $\text{PbO}^3\text{X}_2'$, $3\text{H}^3\text{O}$ bezüglichen Plumbate und werden besonders bei dem am meisten charakteristischen und beständigen Kaliumsalz verweilen.

Dieses Salz ist zuerst von FREMY¹ 1844 dargestellt worden. Er schmolz Bleibioxyd mit Kaliüberschuß, löste die geschmolzene Masse in etwas Wasser auf und verdampfte im Vakuum. FREMY teilte demselben die Formel $\text{PbO}^3\text{K}^2.3\text{H}^2\text{O}$ zu.

Später (1879) stellte SEIDEL² es aufs neue dar, und zwar nach derselben Methode und bestätigte FREMY'S Formel.

Mit Hilfe der wenig bestimmten Angaben dieser Verff. ist es nicht möglich, das Salz leicht herzustellen. Wir haben zahlreiche Versuche ausführen müssen, um die Bedingungen festzustellen, unter denen seine Darstellung ohne Schwierigkeit gelingt. Wir sind nämlich in folgender Weise vorgegangen. Zu 100 g Kaliumhydrat setzten

¹ *Ann. chim. phys.* [3] 12, 488.

² *Journ. prakt. Chem.* 20, 200.

wir in einer Silberschale 20–30 g Wasser hinzu und begannen zu erhitzen; während die Auflösung des Kalis erfolgte, fügten wir zu der ununterbrochen geschüttelten Masse kleine Portionen eines wässerigen Breies von Bleibioxyd hinzu. Die Erhitzung wurde mit einem einfachen Bunsenbrenner ausgeführt, indem wir dafür Sorge trugen, daß die Temperatur nicht zu sehr anstieg. Mit dem allmählichen Zusatz von PbO^2 sättigt sich die geschmolzene Flüssigkeit mit dem Kaliumplumbat, das sich am Boden der Schale als mikrokristallinisches, etwas schmutzig weißes Pulver niederschlägt. Sobald PbO^2 sich nicht mehr lösen will, unterbricht man den Zusatz. Dann nimmt man die Schmelze mit ein wenig Wasser auf und filtriert. Das Filtrat kristallisiert im Vakuum über Schwefelsäure, nachdem es mit kleinen Kaliumstannat- oder Platinatkristallen besät ist. So erhält man binnen kurzem eine gute Ausbeute von wohl kristallisiertem Kaliumplumbat. Falls man bei der Darstellung mit der Temperatur zu hoch geht oder die erwähnten Alkalikonzentrationen nicht beobachtet, so geht ein Teil von PbO^2 in PbO über, welches seinerseits sich im Kaliumhydrat auflöst, das mit dem schon gebildeten Kaliumplumbat Bleiplumbat in Form eines amorphen, unlöslichen, orange-gelben Pulvers gibt. In Anbetracht der äußerst starken Konzentration des Alkali erfolgt die Bildung dieses Niederschlages nicht unmittelbar. So kann es vorkommen, daß man bei Vernachlässigung der geeigneten Darstellungsbedingungen statt der Kristallisation des Kaliumplumbates die Bildung, sei es ausschließlich von Bleiplumbat, sei es von diesem mit dem alkalischen Salz vermischt, erhält.

Das auf diese Weise in kleinen, farblosen, glänzenden Kristallen gewonnene Kaliumplumbat wurde von uns aufgenommen, dann und wann schnell mit absolutem Alkohol gewaschen und zwischen Papier gut ausgedrückt. Wir bewahrten es im Exsikkator über Kali auf, um so weit als möglich seine Zersetzung bei Berührung mit dem atmosphärischen Kohlendioxyd zu verhindern. In Wasser unterliegt dieses Salz einer unmittelbaren Hydrolyse: zuerst scheidet sich Bleisäure ab, die sich in der Folge wieder kolloidal auflöst.¹

I. 0.5432 g Substanz, 0.4208 g PbSO_4 , 0.2516 g K_2SO_4 .

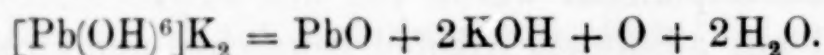
II. 0.5318 g Substanz, 0.4138 g PbSO_4 , 0.2449 g K_2SO_4 .

¹ BELLUCCI und PARRAVANO, *Rendic. Società Chimica di Roma*, Anno 2^o, (1904), p. 177.

	Gefunden:		Von FREMY gefunden	Berechnet für $\text{PbO}^3\text{K}^2.3\text{H}_2\text{O}$
	I	II		
Pb	52.91	53.15	52.57	53.43
K	20.80	20.68	20.67	20.22
H_2O	—	—	14.40	13.96

Unseren Analysen haben wir die von FREMY gefundenen Prozentsätze an die Seite gestellt, aus denen hervorgeht, daß es diesem gelungen ist, daß Wasser im Salze genau zu dosieren. Jedoch können wir den Prozenten Wasser keinen Wert beimessen, aus den Gründen, die wir angeben werden.

Das in einem indifferenten Gas lange Zeit hindurch bei 100° gehaltene Kaliumplumbat erleidet keinen wesentlichen Gewichtsverlust (0.9423 g Substanz, 0.0031 g = 0.32 ‰). Erhöht man die Temperatur, so beginnt es Wasser zu verlieren, aber zu gleicher Zeit geht seine Molekel zugrunde unter Abscheidung von Kali und PbO^2 , welches nachher in PbO übergeht. Glüht man das Salz immer in indifferentem Gas, so schwankt das Maximum der Verluste, das sich uns ergeben hat, zwischen 13.65 und 14.26 ‰. Diese Zahlen würden, wie man sieht, eine gewisse Übereinstimmung mit den von FREMY gefundenen Prozenten Wasser und den für $3\text{H}_2\text{O}$ berechneten erweisen. In der Tat tritt in diesem Rückstand, wenn man ihn mit Salpetersäure aufnimmt, die Gegenwart von PbO^2 durchaus nicht hervor; er zeigt die gelbe Farbe des Bleioxydul und teilt dem Alkohol die durch das Kaliumhydrat hervorgerufene alkalische Reaktion mit. Folglich ist dieser Rückstand nichts anderes als ein Gemisch von Bleioxyd und Kali und die Zerstörung des Plumbates durch die Hitze wird durch folgendes Schema ausgedrückt:



Glüht man das Plumbat nach unserer Gleichung in indifferentem Gas, so müßte sich ein $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ entsprechender Gewichtsverlust ergeben. In der Tat läßt sich in diesem Falle ein Verlust von 13.43 ‰ berechnen, der, zieht man die Schwierigkeiten des Experimentes in Betracht, mit dem von uns gefundenen (13.65, 14.26 ‰) ungefähr übereinstimmt.

Das Verhalten des Kaliumplumbates unter Einwirkung der Hitze ist also demjenigen des Stannates $\text{Sn}(\text{OH})^6\text{K}^2$ und des Platinats $\text{Pt}(\text{OH})^6\text{K}^2$ völlig analog. Es muß hier auch darauf hingewiesen werden, daß FREMY bei dem Stannat $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}_2$ durch übertriebene

Einwirkung der Hitze nicht imstande gewesen ist, einen $3\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Gewichtsverlust zu erhalten, was von uns (loc. cit.) hinlänglich erklärt worden ist. Im Falle des Plumbates $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}_2$, dagegen würde er Daten gefunden haben, die mit den für $3\text{H}_2\text{O}$ berechneten in Einklang stehen, ohne jedoch der Zerstörung, der das Salz unterliegt und folglich des Sauerstoffverlustes von Seiten des PbO^2 Rechnung zu tragen, eines Verlustes von Sauerstoff, der im Falle von SnO^2 bei der identischen Zerstörung des Stannates nicht stattfindet. Dies erklärt zur Genüge, weshalb FREMY das Wasser im Plumbat, aber nicht im Falle des Kalium-Stannat als Gewichtsverlust dosieren zu können geglaubt hat.

Gerade aus diesem Verhalten des Kaliumplumbates unter der Einwirkung der Hitze leiten wir den ersten Beweis zugunsten der Konstitutionsformel $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}_2$ ab, die wir diesem Salze beilegen.

Bei den Platinaten und Stannaten haben wir uns auch mit dem Natriumsalze beschäftigt. Mit Anwendung derselben Darstellungsmethode des Kaliumplumbates erhält man eine Lösung von Natriumplumbat, die, im Vakuum über Schwefelsäure nur bei Gegenwart einiger Kristalle von Kalium-Stannat (die darin wachsen) eine sehr schwache Tendenz zeigt, sich als fein kristallisches Pulver niederzuschlagen, jedoch mit einer keineswegs hinreichenden Ausbeute, um Analysen zu erlauben. Denselben Schwierigkeiten begegnete auch SEIDEL (loc. cit.) bei ähnlichen Versuchen.¹

¹ HÖHNEL, *Archiv für Pharm.* 232, 233, gibt an, daß er ein Natriumplumbat ($\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dargestellt hat, indem er einen Brei von PbO mit Natriumperoxyd oxydierte und die Masse mit Alkohol von verschiedener Konzentration extrahierte. Wir haben die Darstellung HÖHNELS wiederholt und haben feststellen können, daß es nicht gelingt, das Salz vollständig zu reinigen, ohne seiner Hydrolyse entgegenzugehen. Wir setzen HÖHNELS analytische Daten hierher:

	Gefunden:		Berechnet für	
	I	II	$\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Pb	55.43	54.20	55.50	58.27
Na	14.07	14.21	12.33	12.98

Man sieht, daß die von HÖHNEL gefundenen Prozente sich in Betreff des Bleis der Formel $[\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ annähern, aber in Hinsicht des Natriums ihr sehr fern bleiben, was beweist, daß das Salz noch mit Alkali verunreinigt war, wodurch natürlich die Ergebnisse für das Blei heruntergesetzt sind. Bedenkt man ferner, daß das Wasser von HÖHNEL aus der Differenz berechnet ist, so kann man die von ihm festgestellte Formel $\text{PbO}_3\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ keineswegs für sicher halten. Alles führt zu der Annahme, daß, falls es so nicht gelänge, ein analysierbares Produkt zu gewinnen, dasselbe mit dem von uns behandelten Plumbattypus zusammenfallen würde.

Ein anderes wichtiges Merkmal zum Erweis der Formel $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{K}_2$ bestand in der Zusammensetzung der aus demselben abzuleitenden metallischen Salze.

Bei der tiefgehenden Hydrolyse, der das Kaliumplumbat in wässriger Lösung unterliegt, war es notwendig, dasselbe in stark alkalischer Lösung zu halten, und die Doppelumsetzungen waren nur bei den Lösungen der metallischen Oxyde möglich, die im Überschufs des alkalischen Hydrats löslich sind. Von den verschiedenen Niederschlägen, die man unter diesen ausnahmsweisen Bedingungen mit den metallischen Lösungen erhalten kann, ist derjenige von Pb'' der einzige, den wir der Analyse haben unterziehen können.

Bleisalz, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{Pb}$.

FREMY (l. c.) mischte eine alkalische Lösung von Kaliumplumbat mit einer alkalischen Lösung von PbO und erhielt einen gelben Niederschlag, den er irrtümlich als Mennigehydrat ansah, ohne jedoch irgend eine Analyse oder Formel desselben zu geben. SEIDEL (l. c.) stellte diese Verbindung unter denselben Bedingungen aufs Neue dar und überzeugte sich davon, daß es sich um ein Hydrat von Pb^2O^3 und nicht von Pb^3O^4 handelte. Er legte ihr daher die Formel $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei, indem er sie als Bleisalz $\text{PbO}_3\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ der Metableisäure PbO^3H^2 betrachtete.

Wir haben diese Verbindung wieder dargestellt. Zu einer frisch dargestellten und zur Vermeidung der Hydrolyse durch Kaliumhydrat alkalisch gemachten Kaliumplumbatlösung wurde eine Lösung von PbO in Kali hinzugefügt, indem wir das Ganze in einem geschlossenen Gefäße stehen ließen. Je nach der Konzentration geht die Fällung des Bleiplumbats mehr oder weniger schnell vor sich; bei den konzentrierten Lösungen erfolgt die Fällung mit der Zeit, bei den verdünnten unmittelbar.

Der Niederschlag ist amorph und von orangegelber Farbe. Nachdem er aufgenommen und gewaschen war, wurde er über Schwefelsäure getrocknet. Es war karbonatfrei:

- I. 0.3821 g Substanz, 0.3079 g PbO .
- II. 0.4789 g Substanz, 0.2056 g PbO , 0.2831 g PbSO_4 .
- III. 0.6265 g Substanz, 14.8 cem di O (764.2 mm; 17.9°).
- IV. 0.5127 g Substanz, 0.0514 g H_2O .

	Gefunden:				Berechnet für
	I	II	III	IV	Pb(OH) ₆ Pb
Pb (gesammt)	80.59	—	—	—	80.22
Pb ^{IV}	—	39.82	—	—	40.11
Pb ^{II}	—	40.38	—	—	40.11
O	—	—	3.18	—	3.10
H ₂ O	—	—	—	10.03	10.48

Das Bleisalz entspricht also der Formel $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{Pb}$. Der Wirkung der Hitze ausgesetzt, verliert dieses Salz bei 170° nur 3.62% H₂O und bei weiterer Erhöhung der Temperatur gelangt man dazu, alle 3 Molekeln Wasser zu entfernen. Es ist nicht sicher, das Wasser in diesem Salze, wie es SEIDEL (l. c.) getan hat, durch Glühen an der Luft, folglich nur nach dem Gewichtsverlust, zu dosieren, weil wir, obwohl SEIDEL behauptet, daß das rot gefärbte Salz keinen Sauerstoff entwickelt, dagegen haben feststellen können, daß bei derselben Temperatur, bei der die letzten Portionen Wasser verschwinden, schon kleine Mengen Sauerstoff zu entweichen beginnen, und daß beim Rotglühen das Salz völlig in PbO verwandelt ist.

Es ist uns nicht möglich gewesen, andere unlösliche Plumbate durch doppelten Umsatz aus dem Kaliumsalze zu erhalten, die sich in einem für die Analyse völlig ausreichenden Zustande der Reinheit befanden. Die alkalische Lösung des Kaliumplumbats gibt, mit einer Lösung von Thallonitrat behandelt, einen kastanienbraunen Niederschlag, der jedoch während der Waschungen der Hydrolyse verfällt. Trotzdem haben wir ihn gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet. Verschiedene Darstellungen beweisen, daß derselbe immer Wasser enthält, das er nur in ganz geringen Mengen bei 100° verliert und daß es durch Erhitzung verdampft, sobald das Thallium anfängt, sich reichlich zu verflüchtigen. Die mit diesem Salze angestellten Analysen stimmten nicht völlig untereinander überein und ergaben einen Bleigehalt, der über den nach der Formel $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{Pb}$ berechneten hinausgeht, offenbar infolge der erwähnten Hydrolyse.

Es finden sich in der Literatur andere unlösliche Plumbate $\text{PbO}_3\text{X}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. So die von GRÜTZNER und HÖHNEL¹ dargestellten Metaplumbate von Zink, Mangan, Silber und Kupfer, die gewonnen wurden, indem sie mehrere Stunden lang einen Brei von Calcium-Metaplumbat mit den Lösungen der entsprechenden

¹ *Archiv der Pharmacie* 233, 512; 234, 397.

metallischen Acetate und Nitrate digerierten. Natürlich lag es uns nicht ob, diese Salze in Betracht zu ziehen, weil sie nicht unter solchen Bedingungen dargestellt wurden, die uns erlauben würden, daraus Schlüsse zum Zweck unserer Arbeit zu ziehen, selbst wenn sie (was fast unmöglich ist) mit der oben angedeuteten Darstellungsmethode in einem analysierbaren Zustande hätten erhalten werden können. Jedenfalls ist es nützlich zu bemerken, daß alle diese Salze, wie sie sich beschrieben finden, mehr oder weniger große Mengen Wasser enthalten, welches bei einigen derselben eine außerordentliche Widerstandskraft gegen die Hitze zeigt.¹

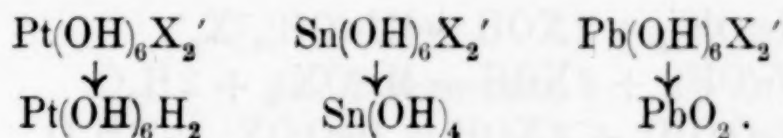
Wenn die soeben erwähnten Plumbate nicht aus Kaliumplumbat durch doppelten Umsatz nach den Alkalitätsbedingungen, unter denen zu verfahren ist, dargestellt werden konnten, so beweist doch jedenfalls die Möglichkeit, unter solchen Bedingungen ein Bleisalz $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{Pb}$ zu erhalten, daß in den Plumbatlösungen das Anion $[\text{Pb}(\text{OH})_6]''$ vorhanden ist.

Im Falle der Platinate $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ ist gezeigt worden, daß man mit einer Säure die entsprechende Säure $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$, die hinreichend beständig an der Luft ist, in Freiheit setzen kann; im Falle der Stannate wird dagegen eine Stannisäure in Freiheit gesetzt, die auch unter den geringsten Bedingungen der Austrocknung nie den $\text{Sn}(\text{OH})^4$ entsprechenden Hydratationsgrad überschreitet; daß endlich im Falle der Plumbate $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ die weit geringere Beständigkeit dieser Salze im Vergleich zu den vorhergehenden sich uns auch in der geringeren Beständigkeit des Hydratationsgrades der von ihnen herstammenden Bleisäure offenbart.

Wir haben in der Tat zu einer stark mit Eis abgekühlten Lösung von Kaliumplumbat verdünnte und gleichfalls abgekühlte Essigsäure bis zum Eintritt der neutralen Reaktion hinzugefügt. Man erhält so zunächst einen flockigen Niederschlag von einer klareren Farbe als Eisenhydrat, der jedoch später nach und nach braun wird. Auf dem Filter gesammelt und an der Luft getrocknet, nimmt er die dunkle Kastanienfärbung des Bleibioxyds an, und die mit diesem nur an der Luft getrockneten Körper angestellten Analysen haben uns gezeigt, daß er mit der Zeit in die anhydrische Form PbO^2 übergeht. Unzweifelhaft ist es zu erwarten, daß der

¹ GRÜTZNER und HÖHNEL, *Archiv der Pharmacie* 233, 516. — KASSNER, *Archiv der Pharmacie* 237, 409.

Veränderung der Farbe auch die Abnahme und das Verschwinden des Grades der an Veränderungen von Eigenschaften gebundenen Hydratation entspreche. Und wirklich, während sich die sogleich nach den oben angegebenen Bedingungen niedergeschlagene Bleisäure in den Lösungen von Alkalihydrat äußerst leicht auflöst, sobald sie aufgenommen und ihre Färbung dunkler geworden ist, nimmt der Widerstand gegen das Alkali immer mehr zu, bis man, bei dem anhydri-schen PbO^2 angelangt, zur Schmelzung greifen muß. Wir haben also diese fortschreitende Verminderung des Hydratationsgrades der Säuren gegenüber der abnehmenden Beständigkeit der entsprechenden Oxysalze.



Die Abnahme der Beständigkeit dieser Oxysalze geht übrigens parallel mit derjenigen der betreffenden Chlorsalze. Während nämlich die Chlorplatinsäure PtCl_6H_2 beständig ist und man aus ihren Salzen durch doppelten Umsatz unlösliche Chlorplatinate gewinnen kann, geht die Chlorstannisäure (SnCl_6H_2), wie wir haben erweisen können, auch an der Luft in SnCl_4 über, und die Chlorstannate befinden sich in wässriger Lösung molekular und hydrolytisch gespalten, folglich in der Unmöglichkeit, doppelte Umsätze zu machen; die Chlorbleisäure endlich ist nur in der Form ihrer Salze, der Chlorplumbate, bekannt, die mit Wasser einer unmittelbaren und vollständigen Zersetzung ausgesetzt sind. Wir wollen jedoch hervorheben, daß auch im Falle von Pb^{IV} wie in denen von Pt^{IV} und Sn^{IV} sich eine größere Beständigkeit der hydroxylhaltigen gegenüber derjenigen der chlorhaltigen Komplexe, nämlich der von $[\text{Pb}(\text{OH})_6]''$ ergibt, welche uns jedoch einen doppelten Umsatz erlaubt hat, im Gegensatz zu dem sehr unbeständigen von $[\text{PbCl}_6]''$.

Dieser soeben von uns angestellte Vergleich zwischen metallischen Verbindungen wie Pt^{IV} , Sn^{IV} und Pb^{IV} möchte gewagt scheinen; aber man muß in Betracht ziehen, daß wir uns desselben nur für Verbindungen von entschiedenem Isomorphismus bedienen, welcher sich in einer großen Analogie ihres Verhaltens und in der vollkommenen Identität ihrer chemischen Konstitution ausprägt.

Den von uns in dieser Mitteilung untersuchten Plumbaten gehört demnach die Formel $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ an. Während man im Falle der Platinate wohl behaupten kann, daß sie lediglich durch den

Typus $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ vertreten werden, und bei den Stannaten (Typus a) neben dem Typus $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{K}_2$ keine anderen als die bisher nur auf trockenem Wege erhaltenen Stannate $\text{SnO}_3\text{X}''$ zum Vorschein kommen, haben wir im Falle der Plumbate an der Seite des Typus $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ zwei weitere Grundtypen $\text{Pb}(\text{OX})_4$ und $\text{PbO}_3\text{X}_2'$.

Alles zusammengefaßt, besitzen wir also für die drei in Betracht gezogenen Metalle drei Salztypen:

1. $[\text{Me}(\text{OH})_6]\text{X}_2'$; 2. $\text{Me}(\text{OX})_4$; 3. $\text{MeO}(\text{OX})_2$,

die man als entweder aus dem Orthohydrate $\text{Me}(\text{OH})_4$ oder aus dem Metahydrate $\text{MeO}(\text{OH})_2$ abgeleitet ansehen kann:

1. $\text{Me}(\text{OH})_4 + 2\text{XOH} = [\text{Me}(\text{OH})_6]\text{X}_2'$,
2. $\text{Me}(\text{OH})_4 + 2\text{XOH} = \text{Me}(\text{OX})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,
3. $\text{MeO}(\text{OH})_2 + 2\text{XOH} = \text{MeO}(\text{OX})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

jedoch handelt es sich im ersten Falle um Addition und Bildung eines komplexen hydroxylhaltigen Salzes, im zweiten und dritten um Substitution.

In dieser Reihe dreier sehr verschiedener Salztypen kann man, soweit bis jetzt unsere Kenntnisse reichen, nicht vom Typus 1 zum Typus 2 übergehen; in vielen Fällen dagegen ist dies vom Typus 1 zum Typus 3 möglich.

Binnen kurzem werden wir die Ergebnisse anderer von uns ausgeführter Untersuchungen allgemeineren Charakters veröffentlichen, die wir in bezug auf diesen neuen Typus von Oxysalzen $[\text{Me}(\text{OH})_6]\text{X}_2'$ unternommen haben, um die unbestrittene Existenz desselben immer mehr hervorzuheben. Zugleich halten wir es für zweckmäßig, bekannt zu machen, daß es einen Plumbattypus $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ gibt, welcher dem früher von uns für die Stannate $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ und Platinate $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{X}_2'$ nachgewiesenen analog ist.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XXX.

Über die Verbindungen des Mangans mit Silicium.

Von

FR. DOERINCKEL.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Trotz der technischen Schwierigkeiten, die eine Untersuchung von Mangan-Siliciumlegierungen bietet, widmete ihnen schon ziemlich früh eine gröfsere Anzahl von Forschern ihre Aufmerksamkeit. BRUNNER¹ hatte bei der Reduktion eines Gemisches von Manganchlorid und Calciumfluorid mittels Natrium, die er im hessischen Tiegel vornahm, ein Mangan erhalten, das sich durch seine Luftbeständigkeit von dem DEVILLES unterschied, und WÖHLER² hatte erkannt, dafs diese Verschiedenheit durch einen Siliciumgehalt, der bis zu 6 % betrug, hervorgerufen wurde. WÖHLER suchte nun das Silicium im Mangan anzureichern, indem er Gemische von Manganchlorid mit Fluoriden der Alkalien bei Gegenwart von Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure mittels Natrium reduzierte und erhielt hierbei ein Produkt, dessen Siliciumgehalt bis zu 13 % betrug.

WARREN³ erhielt Mangan-Siliciumlegierungen durch Erhitzen eines beliebigen Manganoxys mit überschüssigem graphitartigen Silicium.

Schon früher hatte SEFSTRÖM⁴ darauf hingewiesen, dafs man durch Reduktion eines Gemisches von Manganoxiden und Kieselsäure mittels Kohle eine 8–10 % Silicium enthaltende Legierung erhält.

¹ *Pogg. Ann.* **101** (1857), 264.

² *Ann. Chem. u. Pharm.* **106** (1858), 54.

³ *Chem. News* **78**, 318.

⁴ *J. B. Berzelius* **10**, 123.

VIGOUROUX¹ nahm auf Grund von Rückstandsanalysen die Existenz der Verbindung SiMn_2 an, die sich beim Zusammenschmelzen der Elemente oder des Siliciums mit Manganoxyd und einem Reduktionsmittel im elektrischen Lichtbogen bilden soll. Er extrahierte die Reguli nacheinander mit kochendem Wasser, verdünnter Salzsäure und Flusssäure und erhielt einen der oben angegebenen Formel entsprechenden Rückstand. Es gelang ihm auch, die genannte Verbindung durch Reduktion eines Gemisches von Kieselsäure und Manganoxyd mittels Aluminiumpulver² darzustellen und ihre Kristalle durch Behandeln des so erhaltenen Produktes mit verdünnter Salzsäure und Flusssäure zu isolieren.

Bei der Reduktion von Kieselsäure, Manganoxyduloxyd und Kalk mittels Kohle im elektrischen Lichtbogen erhielt DE CHALMOT³ ein Produkt, dem er die Formel Si_2Mn zuschreibt, das er aber nicht rein darstellen konnte. TROOST und HAUTEFEUILLE⁴ schlossen auf die Existenz von stabilen, den Mangankarbidern ähnlichen Mangansiliziden, weil die Komponenten sich unter Wärmeentwicklung vereinigen; die Lösungswärme der Legierungen ist kleiner als die ihrer Komponenten.

In den Rückständen des Roheisens fanden CARNOT und GOUTAL⁵ nach Einwirkung verdünnter Schwefelsäure ein Mangansilizid der Formel MnSi ; wenigstens hatte eine gröfsere Anzahl von Analysen annähernd diese Formel ergeben, doch war es auch ihnen nicht gelungen, das genannte Silizid rein zu erhalten.

Endlich nahm P. LEBEAU⁶ eine Reihe von Untersuchungen über Mangan-Siliciumlegierungen vor, um auf Grund von Rückstandsanalysen die Frage, ob bzw. welche Verbindungen beide Elemente miteinander eingehen, zu beantworten. Die Reguli, deren Rückstände er untersuchte, stellte er auf verschiedene Weise dar:

1. Durch Zusammenschmelzen eines Gemisches von Kupfer, Silicium und Mangan.

2. Durch Reduktion von Kalium-Siliciumfluorid und Manganoxyduloxyd mittels Natrium bei Gegenwart von Kupfer.

¹ *Ann. chim. phys.* [7] 12 (1896), 153.

² *Compt. rend.* 141 (1905), 722.

³ *Am. Chem. Journ.* 18 (1898), 536.

⁴ *Ann. chim. phys.* [5] 9 (1876), 63. 69.

⁵ *Ann. des Mines* [9] 18 (1900), 271.

⁶ *Compt. rend.* 136 I (1903), 89, 231; *Bull. Soc. Chim.* [3] 29 (1903), 185; *Ann. Chim. Phys.* [8] 1 (1904), 553.

3. Liefs er Kupfer-Siliciumlegierungen auf metallisches Mangan, bzw. auf Manganoxyd bei Gegenwart eines Reduktionsmittels einwirken und

4. liefs er Kupfer-Manganlegierungen auf Silicium einwirken.

Die Reguli wurden gepulvert und abwechselnd mit verdünnter Salpetersäure und Sodalösung behandelt, bis er einen unter dem Mikroskop homogen erscheinenden Rückstand erhielt, den er analysierte. Auf Grund seiner Untersuchungen gibt er die Existenz dreier Mangan-Siliciumverbindungen an: Mn_2Si , MnSi , MnSi_2 .

Die Existenz von Mangan-Siliciumverbindungen war bis jetzt lediglich auf Grund von Rückstandsanalysen angenommen worden; diese allein jedoch sind nicht imstande, eine völlige Aufklärung dieser Frage zu geben, deshalb unternahm ich auf Grund thermischer Analyse die Ausarbeitung eines Zustandsdiagrammes der Mangan-Siliciumlegierungen.

Der Ausführung der Schmelzversuche stellten sich mannigfache Schwierigkeiten in den Weg. Zunächst greifen Mangan und Silicium im geschmolzenen Zustand Porzellan stark an, so daß stets das Porzellanschutzhrohr des Thermoelements mit Platinfolie und Magnesia¹ geschützt werden mußte. Durch diesen Schutz des Thermoelementes wird der Wärmeaustausch stark erschwert und die Knick- und Haltepunkte werden undeutlicher. Eine weitere Schwierigkeit bot die Frage, wie die Schmelzen gegen Oxydation zu schützen seien. Kohlensäure wurde nicht benutzt, um die Bildung von Karbiden bzw. Oxyden auszuschließen. Es blieb die Wahl zwischen Wasserstoff und Stickstoff. Von der Verwendung des Wasserstoffes wurde Abstand genommen, weil er bei hohen Temperaturen leicht die Schutzwand des Thermoelementes durchdringt und die Angaben desselben beeinflusst. Es blieb nur der Stickstoff übrig, der zwar bei hohen Temperaturen mit Mangan und Silicium Verbindungen bilden soll; doch konnte ich trotz wiederholter Versuche in keinem Regulus Stickstoff nachweisen.

Von 0—45 % Siliciumgehalt wurde mit konstantem Gewicht: 20 g, von 50—100 % Silicium mit konstantem Volum von 5 ccm gearbeitet. Letztere Maßregel erwies sich wegen des geringen spezifischen Gewicht des Siliciums als notwendig. Der Gewichtsverlust der Reguli beim Schmelzen betrug bei einer Gesamtmenge von 20—13.3 g der Mischungen im Durchschnitt 0.12—0.17 g

¹ Vergl. LEVIN und TAMMANN, Über Mangan-Eisenlegierungen, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 136.

und überstieg nie 0.45 g. Die letzteren größeren Verluste sind darauf zurückzuführen, daß die Legierungen sehr fest an den Wänden des Porzellanrohres haften und sich nur schwer völlig davon ablösen lassen. Zur Kontrolle, ob beim Schmelzen eine Konzentrationsänderung eingetreten war, wurden die Reguli von 20%, 35% und 70% Siliciumgehalt analysiert, die beiden ersteren zeigten einen Manganverlust von 0.15% bzw. 0.17%, der letztere einen Siliciumverlust von 0.28%. Da die gefundenen Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, wurde eine Korrektur der Konzentrationen weder in der folgenden Tabelle noch im Diagramm vorgenommen, die Angaben beziehen sich auf die eingewogenen Mengen. Als Material wurde nach GOLDSCHMIDTSchem Verfahren dargestelltes Mangan und käufliches Silicium, zu einer großen Anzahl von Kontrollversuchen auch „chemisch reines Silicium“ von E. DE HAËN verwandt; letztere Schmelzen sind in der Tabelle und im Diagramm auf der Konzentrationsachse durch ein Kreuzchen bezeichnet.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien ist durch folgende Analysen gegeben:

Mangan nach GOLDSCHMIDT:¹

Mn	= 99.4 %
Fe	= 0.13 %
Cu	= 0.01 %
SiO ₂	= 0.43 %.

Käufliches Silicium: „chemisch reines“ Silicium von E. DE HAËN:²

Si	= 98.07 %	Si	= 98.86 %
Fe	= 0.95 %	Fe	= 0.42 %
Al	= 0.39 %	Al	= 0.10 %
Rückstand	= 1.27 %	Rückstand	= 0.57 %.

Für jede Konzentration wurden zwei Abkühlungs- und eine Erhitzungskurve aufgenommen. Die Temperatur der Knick- und Haltepunkte und die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation wurden in der gleichen Weise aus den Erhitzungs- und Abkühlungskurven berechnet wie W. GUERTLER und G. TAMMANN³ es in der Arbeit

¹ Vergl. die oben zitierte Arbeit von LEVIN und TAMMANN über Mangan-Eisenlegierungen.

² Vergl. GUERTLER und TAMMANN, Die Silicide des Nickels, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 93.

³ *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 207.

Tabelle.

Gehalt an Si in Gewichts- Proz.	Atom- Proz.	Temperatur des Beginns der Kristallisation	Temperatur der eutektischen Kristallisation	Zeitdauer beim Erhitz. beim Abkühl. gefunden	Zeitdauer der eutekt. Kristallisation	Erhitzungs- geschwindigkeit pro Sekunde	Abkühlungs- geschwindigkeit pro Sekunde	Zeitdauer der eutekt. Kristallisation berechnet	Intervall
0	0	1244	1085				1.6		47
3.0	6.0	1198					1.3		82
6.0	11.0	1185			100		1.0	100	
10.0	17.7				60	1.5	1.1	68	
15.0	25.5	1174	1080	50	20	0.6	1.0	22	
+17.5	29.1	1230	1086	40	10	1.7	0.8	16	
20.0	32.6	1287	1060	20					
+22.5	36.0	1316			10		0.8	8	
+25.0	39.2	1306	1230		20		0.7	14	
+27.5	42.4	1295	1224		160	1.2	1.2	180	
30.0	45.4		1250	140	150	1.1	0.9	150	
+32.5	48.3		1261	150					
+34.05	50.0	1280							
35.0	51.1	1275							
+40.0	56.3	1215	1140	70	100	0.9	0.6	62	
+45.0	61.3	1165	1145	70	160	1.6	0.7	112	
50.0	66.0		1127	110	190	1.3	0.8	146	
55.0	70.3	1192	1145	80	110	1.3	0.8	95	
+60.0	74.4	1246	1123	210	230	0.4	0.3	77	
70.0	81.9	1323	1141	180	90	0.4	0.6	63	
+80.0	88.6	1388	1143	40	50	1.2	0.9	46	
90.0	94.6	1430	1143	30	40	1.3	0.9	37	
100.0	100.0	1458							

„über die Legierungen des Nickels und Kobalts mit Eisen“ beschrieben haben.

Die Resultate der thermischen Analyse sind in der Tabelle auf S. 121 und dem folgenden Diagramm wiedergegeben. Die Temperaturen sind mit Hilfe des Gold- und Nickelschmelzpunktes auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

(Siehe Figur, S. 123.)

Der Schmelzpunkt des Mangans wurde in guter Übereinstimmung mit HERAEUS¹ und LEVIN und TAMMANN² zu 1244° bestimmt. Auf Zusatz von wenig Silicium wird der Schmelzpunkt des Mangans erniedrigt, aus der Schmelze scheidet sich aber nicht reines Mangan, sondern eine Reihe von Si-haltigen Mischkristallen aus. Der gesättigte Mischkristall dieser Reihe enthält 10 % Silicium. Die Existenz dieser Mischkristalle wird durch folgende Tatsachen bewiesen: Erstens findet man auf den Abkühlungskurven von 3 % und 6 % Siliciumgehalt deutliche Kristallisationsintervalle, und zweitens bestätigt auch die Struktur der betreffenden Schläffe diese Annahme.

Das nach dem GOLDSCHMIDTSchen Verfahren dargestellte Mangan besitzt trotz der Geringfügigkeit der Beimengungen merkwürdigerweise keine homogene Struktur. Auf Fig. 1 sieht man die mit verdünnter Flusssäure geätzte Schlißfläche des Mangans. Die hier sichtbare Struktur ist wohl folgendermaßen zu deuten: Zu Beginn der Kristallisation schied sich fast reines Mangan aus, während die geringen Beimengungen von Eisen und Silicium sich in der Schmelze anreicherten und mit derselben zusammen in Form von Mischkristallen kristallisierten. Den an Silicium und Eisen reicheren Partien entsprechen auf Fig. 1 die helleren Teile, während die dunkeln Flecke das reine Mangan bezeichnen.

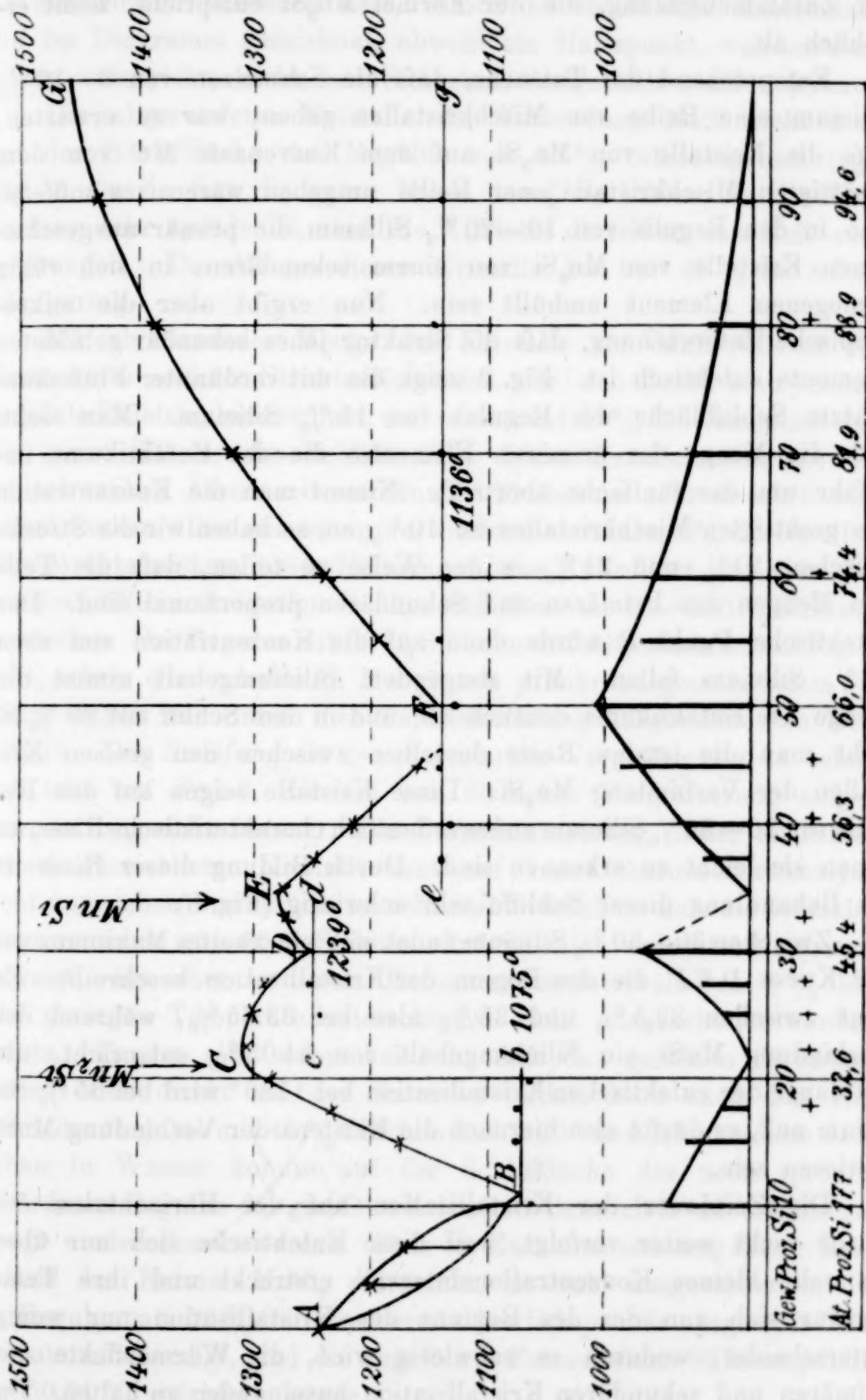
Die beiden Reguli mit 3 % und 6 % Siliciumgehalt zeigen eine ähnliche Struktur wie das Mangan, der Regulus mit 10 % Silicium besteht aus größeren unter sich ziemlich homogenen Kristallen, die mit Ätznäpfchen bedeckt und von zahlreichen Rissen durchsetzt sind.

Verbindet man die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation für die Schmelzen von 10—30 % Silicium durch eine Kurve, so erhält man die Kurve *BCD*, deren Maximum zwischen 20 % und 22.5 % Silicium, also ungefähr bei 21.3 % liegt. Der Verbin-

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902).

² Vergl. die oben zitierte Arbeit über Mangan-Eisenlegierungen.

ung Mn_2Si würde ein Siliciumgehalt von 20.52 % entsprechen. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1075° wird bei 21.0 %



null, die der eutektischen Kristallisation bei 1239° bei 21.5% Silicium. Das Mittel aus diesen Werten beträgt 21.3% und weicht also von der Zusammensetzung, die der Formel Mn_2Si entspricht, nicht erheblich ab.

Entsprechend der Tatsache, daß die Schmelzen von $0-10\%$ Silicium eine Reihe von Mischkristallen geben, war zu erwarten, daß die Kristalle von Mn_2Si auf dem Kurvenaste BC von dem gesättigten Mischkristall jener Reihe umgeben wären; es müßten also in den Regulis von $10-20\%$ Silicium die primär ausgeschiedenen Kristalle von Mn_2Si von einem sekundären, in sich völlig homogenen Element umhüllt sein. Nun ergibt aber die mikroskopische Untersuchung, daß die Struktur jenes sekundär gebildeten Elements eutektisch ist. Fig. 2 zeigt die mit verdünnter Flusssäure geätzte Schlifffläche des Regulus von 15% Silicium. Man sieht, daß die Menge des primären Elementes die des Eutektikums ungefähr um das fünffache übertrifft. Nimmt man die Konzentration des gesättigten Mischkristalles zu 10% an, so haben wir die Strecke zwischen 10% und 21% in der Weise zu teilen, daß die Teile den Mengen des Primären und Sekundären proportional sind. Der eutektische Punkt B würde dann auf die Konzentration von etwa 12% Silicium fallen. Mit steigendem Siliciumgehalt nimmt die Menge des Eutektikums deutlich ab, und in dem Schliff mit 20% Si sieht man die letzten Reste desselben zwischen den großen Kristallen der Verbindung Mn_2Si . Diese Kristalle zeigen auf den Regulis von $20-30\%$ Silicium außerordentlich charakteristische Risse, an denen sie leicht zu erkennen sind. Durch Bildung dieser Risse ist die Behandlung dieser Sehliffe sehr schwierig (Fig. 3).

Zwischen $30-50\%$ Silicium findet sich ein zweites Maximum auf der Kurve DEF , die den Beginn der Kristallisation beschreibt. Es liegt zwischen 32.5% und 35% also bei 33.75% , während der Verbindung $MnSi$ ein Siliciumgehalt von 34.05% entspricht, die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1136° wird bei 35% Silicium null, es dürfte also hiernach die Existenz der Verbindung $MnSi$ bewiesen sein.

Die Zeitdauer der Kristallisation auf der Horizontalen Dd wurde nicht weiter verfolgt, weil diese Eutektische sich nur über ein sehr kleines Konzentrationsintervall erstreckt und ihre Temperatur sich von der des Beginns der Kristallisation nur wenig unterscheidet, wodurch es schwierig wird, die Wärmeeffekte der primären und sekundären Kristallisation auseinander zu halten. Da

aber die mikroskopische Untersuchung des Regulus mit 32.5 % Silicium noch die rissigen Kristalle von Mn_2Si , wenn auch in geringer Menge, im Sekundären erkennen liefs, wurde die eutektische Horizontale *Dd* im Diagramm gezeichnet, obwohl ein Haltepunkt, welcher derselben entspricht, nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Die abgerundeten Kristalle der Verbindung MnSi sieht man auf der Schlifffläche des Regulus von 35 % Siliciumgehalt (vgl. Fig. 4) wo sie fast die ganze Masse desselben bilden; da die Verbindung sehr spröde ist, sind die Kristalle derselben zum Teil ausgesprungen. Die Menge dieser Kristalle ist bei 45 % Si schon sehr gering.

Mit abnehmender Menge der Kristalle von MnSi wächst die Masse eines anderen Strukturelementes, das sich durch eine schöne parallele Riffelung auszeichnet, und nimmt bei 45 % Siliciumgehalt fast die ganze Fläche des Schliffs ein. Diese Parallelstreifung tritt bei schwachen Ätzen mit verdünnter Flusssäure sehr deutlich und scharf hervor. Die ein wenig verwischten vertikalen Parallelstreifen (Fig. 5) entsprechen dieser Riffelung. Diese Kristallart ist neben den primären Siliciumkristallen in allen Schliffen von 50—100 % Silicium vorhanden. Der Regulus mit 50 % Silicium enthält, wie man auf Fig. 6 sieht, schon eine erhebliche Menge von primär ausgeschiedenem Silicium neben der durch ihre Parallelstreifung ausgezeichneten Kristallart. Die Streifung ist nur bei starker Vergrößerung zu sehen und tritt auf Fig. 6, die mit nur 80facher Vergrößerung aufgenommen ist, nicht hervor. Die Zusammensetzung dieser charakteristisch gezeichneten Kristalle kann auf Grund thermischer Analyse nicht angegeben werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Schmelzkurve zwischen 45—50 % Silicium ein freies oder verdecktes Maximum aufweist, das aber in einem Konzentrationsintervall von 5 % bei sehr geringen Temperaturunterschieden nicht ausgearbeitet werden konnte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das geriffelte Strukturelement sich direkt aus der Schmelze bildet, denn nach dem Erhitzen des Regulus mit 45 % Silicium auf 1120° und Abschrecken desselben in Wasser konnte auf der Schlifffläche des noch spröder gewordenen Regulus die geriffelte Kristallart deutlich in unveränderter Menge wiedererkannt werden. Daß die Zusammensetzung dieser Kristallart der Formel MnSi_2 entspricht, ist wohl ausgeschlossen, da der Regulus mit 50 % Silicium bereits deutlich primär ausgeschiedene Siliciumnadeln zeigt, und die angeführte Formel einen Siliciumgehalt von 50.81 % erfordern würde.

Die Kristallisation der Schmelzen von 50—100 % Silicium ist einfach: Auf der Kurve *FG* scheidet sich primär Silicium aus, während bei 1136° das gestreifte Strukturelement von unbestimmter Zusammensetzung kristallisiert.

Das Mangan bildet also mit Silicium zwei wohl definierte Verbindungen: Mn_2Si und MnSi , es existiert ferner eine Reihe von Mischkristallen von reinem Mangan an bis zu einem Gehalt von 17.7 Atomprozenten Silicium, und schliesslich ergab die mikroskopische Untersuchung zwischen 37.5 und 100 Gewichtsprozenten Silicium das Vorhandensein eines durch schöne Parallelstreifung ausgezeichneten Strukturelements, dessen Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte.

Eine Analogie im Verhalten von Eisen und Mangan dem Silicium gegenüber ist nicht zu verkennen. Während GUERTLER und TAMMANN bei Eisen-Silicium eine Reihe von Mischkristallen von reinem Eisen bis zur Zusammensetzung Fe_2Si konstatierten, fand ich bei Mangan-Silicium eine analoge Reihe von Mischkristallen von Mangan bis zu 17.7 Atomprozenten Silicium. Den Verbindungen Fe_2Si und FeSi stehen die Verbindungen Mn_2Si und MnSi gegenüber.

Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN möchte ich zum Schluss für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielseitige Unterstützung bei derselben meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XXXI.

Über Antimon-Thalliumlegierungen.

Von

ROBERT S. WILLIAMS.

Mit 1 Figur im Text.

Es sind über die Antimon-Thalliumlegierungen nur zwei Arbeiten veröffentlicht worden. Die erste, von CARSTANJEN¹, konstatierte die Tatsache, daß gleiche Mengen von Sb und Tl eine harte spröde Legierung bilden. Die Arbeit von OMODEI² behandelt die Wärmeausdehnung von drei Sb-Tl-Legierungen. Aus diesem Grunde wurde ein systematisches Studium des Verhaltens beim Abkühlen der Legierungen verschiedener Konzentrationen unternommen, an das sich eine mikroskopische Untersuchung der gebildeten Legierungen schloß.

Zur Ausführung der thermischen Analyse wurden Mischungen von gleichen Volumen, die ungefähr 25 g wogen, in Röhren aus Jenenser Glas von 1½ cm Durchmesser geschmolzen und die Temperaturänderungen während der Abkühlung vermittelt eines Platin-Platin-Rhodium-Thermoelementes beobachtet. Um eine zu schnelle Abkühlung des geschmolzenen Metalles zu vermeiden, wurde das Glasrohr in ein zylindrisches Sandbad von 3½ cm Durchmesser gestellt. Der Unterschied in der Dichte der beiden Metalle (Sb 6.8 und Tl 11.8) machte fortwährendes Umrühren notwendig, um die Saigerung möglichst zu reduzieren. Der Verlust an Sb bei höheren Temperaturen wurde wirksam durch Ausführung der Schmelzungen in einer Wasserstoffatmosphäre verhindert. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Punkten wurde das

¹ *Journ. prakt. Chem.* **102**, 65—129.

² *Atti della R. Acc. dei Fisiocritici.* Siena IV, 1890, p. 15.

Mittel genommen und dieses mittels der Schmelzpunkte des Zinns, 231.9, des Wismuts, 269.2 und des Siedepunktes des Wassers, 100° auf die Skala des Luftthermometers reduziert.

Tabelle 1.

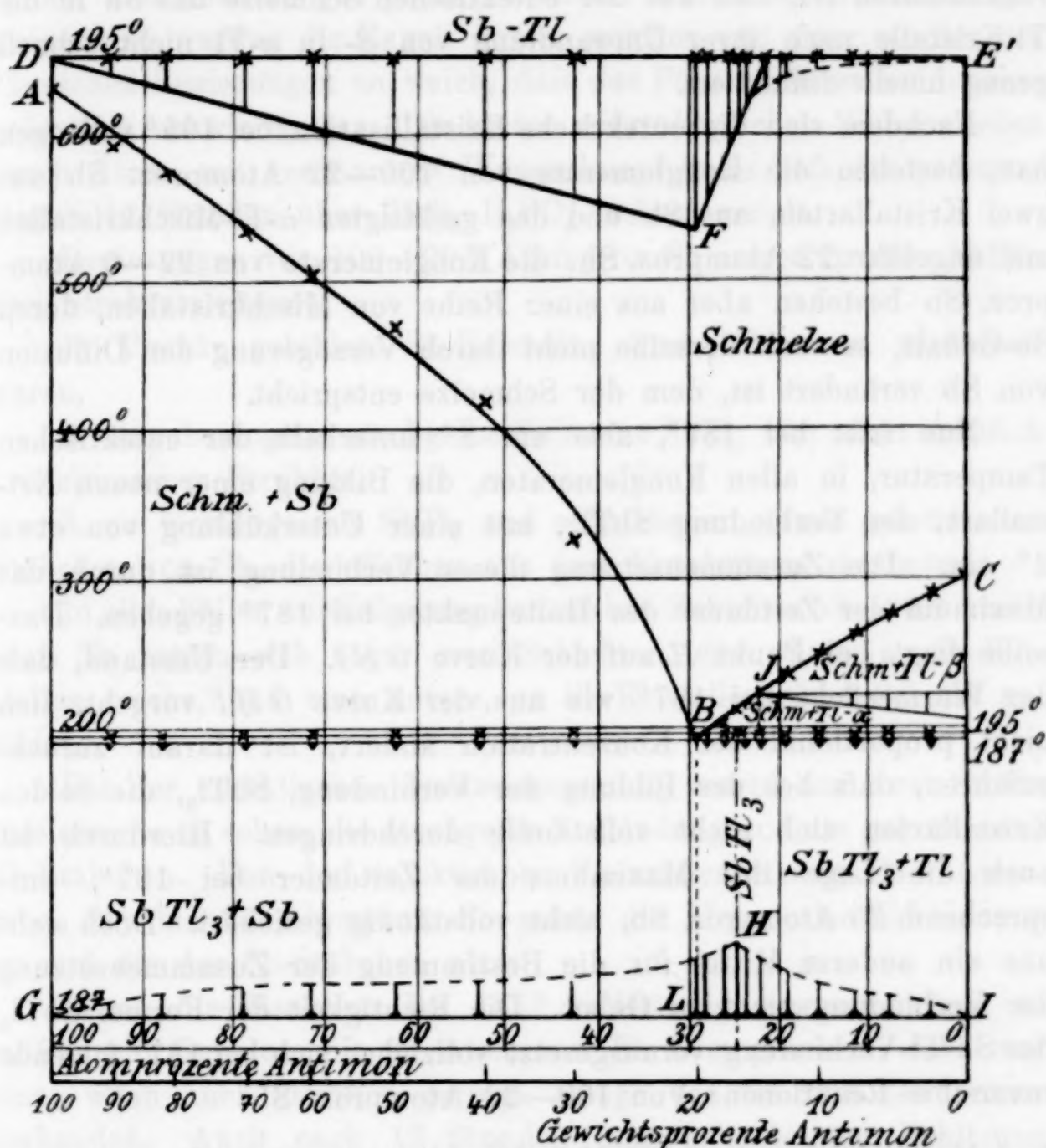
Antimon-Thallium.

Gewichts- procente	Atom- procente	Temp. des Beginns der Kristallisation in °C	Temp. des 1. Halte- punktes in °C	Zeitdauer in Sekunden	Temp. des 2. Halte- punktes in °C	Zeitdauer in Sekunden	Unterkühlg. b. 2. Haltep.	Umwand- lungstemp.	Zeitdauer in Sekunden
100	100	630	—	230	—	—	—	—	—
90	93.9	595	195	30	185	20	—	—	—
80	87.2	574	196	50	184	30	—	—	—
70	79.9	535	195	80	185	35	1	—	—
60	71.8	505	197	100	187	50	1	—	—
50	62.9	470	195	130	187	45	1	—	—
40	53.0	418	195	170	188	50	1	—	—
30	42.9	325	195	190	185	40	—	—	—
20	29.8	195	195	230	185	75	2	—	—
19	28.5	198	195	180	187	80	2	—	—
17.5	27.1	205	195	120	188	80	3	—	—
16.4	25	210	193	50	188	100	3	—	—
16	24.4	215	193	40	187	85	3	—	—
15	23.1	224	195	30	188	80	3	—	—
12.5	19.5	235	195	15	187	50	2	226	10
10	15.7	253	195	10	186	30	—	—	—
7.5	12.0	265	195	10	185	30	—	226	15
5	8.2	278	195	10	185	30	—	226	20
2.5	4.2	291	195	5	185	20	—	226	25
0	0	301	—	160	—	—	—	226	35

Aus den Sb-Tl-Schmelzen kristallisiert, wenn die Temperatur unter die der Kurve *AB* fällt, reines Sb. Betreffs der Kristallisation des Tl ist folgendes zu bemerken. Das Tl existiert in zwei polymorphen Kristallarten, der β - und α -Form, die sich bei 225°¹ ineinander umwandeln. Aus den Lösungen mit 22 bis 0 Atomproz. Sb kristallisiert, wenn wir die Kurve *JC* überschreiten, β -Tl. Da die Temperatur der Umwandlung des β -Tl in das α -Tl, von dem

¹ Den von LEVIN aufgefundenen Umwandlungspunkt des Tl bei 226°, dem eine kleine Wärmetönung entspricht, fand ich in guter Übereinstimmung bei 225°.

Sb-Gehalt der Schmelzen nicht beeinflusst wird, so hat man anzunehmen, daß sich Sb in den Kristallen von β -Tl nicht löst.¹ Aus den Schmelzen von 29.8—22 Atomproz. Sb scheidet sich nun nicht reines Tl aus, sondern es kristallisiert ein Mischkristall mit 22 Atom-



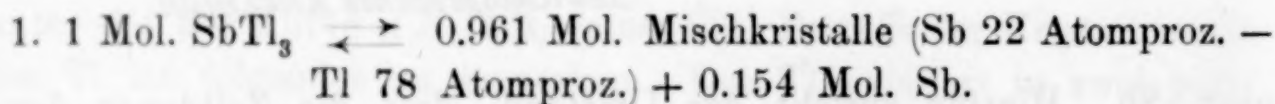
proz. Sb. Hierfür spricht der Umstand, daß die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 195° von 29 Atomproz. Sb an, wie

¹ Um den Wärmeeffekt, welcher der polymorph. Umwandlung des Tl entspricht, auf den Abkühlungskurven zu finden, wurden die Abkühlungskurven mit 60 g Tl und derselben Menge der Tl-reichen Schmelzen bestimmt. Wie aus der Tabelle und dem Diagramm sich ergibt, nimmt die Zeitdauer der Umwandlung bei 225° mit zunehmendem Tl-Gehalt zu. Es handelt sich also hier um die Umwandlung des Tl.

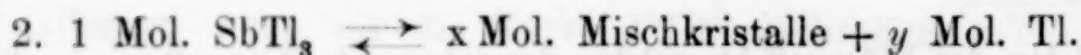
aus dem Verlauf der Kurve $D'FE'$ zu ersehen ist, mit abnehmenden Sb-Gehalt schnell abnimmt. Diese Zeitdauer müßte bei 22 Atomproz. Sb null werden, doch bemerkt man einen, wenn auch kleinen Wärmeeffekt in noch Sb-ärmeren Schmelzen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß aus der eutektischen Schmelze das Sb in die Tl-Kristalle nach ihrer Umwandlung von β - in α -Tl nicht schnell genug hinein diffundiert.

Nachdem sich die eutektische Kristallisation bei 195° vollzogen hat, bestehen die Konglomerate von 100—22 Atomproz. Sb aus zwei Kristallarten, aus Sb und den gesättigten α -Tl-Mischkristallen mit ungefähr 22 Atomproz. Sb; die Konglomerate von 22—0 Atomproz. Sb bestehen aber aus einer Reihe von Mischkristallen, deren Sb-Gehalt, so weit derselbe nicht durch Verzögerung der Diffusion von Sb verändert ist, dem der Schmelze entspricht.

Nun tritt bei 187° , also um 8° unterhalb der eutektischen Temperatur, in allen Konglomeraten, die Bildung einer neuen Kristallart, der Verbindung $SbTl_3$, mit einer Unterkühlung von etwa 2° ein. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist durch das Maximum der Zeitdauer des Haltepunktes bei 187° gegeben. Dasselbe liegt bei Punkt H auf der Kurve GHI . Der Umstand, daß der Wärmeeffekt bei 187° wie aus der Kurve GHI vorgeht, sich nicht proportional der Konzentration ändert, ist darauf zurückzuführen, daß bei der Bildung der Verbindung, $SbTl_3$, die beiden Kristallarten sich nicht vollständig durchdringen. Hierdurch ist auch die Lage des Maximums der Zeitdauer bei 187° , entsprechend 25 Atomproz. Sb, nicht vollständig gesichert. Doch steht uns ein anderes Mittel für die Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung nicht zu Gebot. Die Richtigkeit der Formel $SbTl_3$ der Sb-Tl-Verbindung vorausgesetzt vollziehen sich bei 187° folgende reversible Reaktionen: Von 100—22 Atomproz. Sb:



Von 22—0 Atomproz. Sb:



Unterhalb 187° müßten also die Legierungen bei normalem Verlauf ihrer Bildung, entsprechend der Erreichung des Gleichgewichtes, zwischen 100—25 Atomproz. Sb aus Sb und $SbTl_3$ bestehen. (Von 100—29.8 Atomproz. Sb müßte das noch vorhandene Sb primär

aus der Schmelze entstanden sein, von 29.8—25 Atomproz. Sb müßte dasselbe aber aus dem Eutektikum stammen.) Die Legierungen von 25—0 Atomproz. Sb müßten aus $\text{SbTl}_3 + \text{Tl}$ bestehen.

Legierungen mit weniger als 50 Atomproz. Tl waren hart, spröde und konnten gut poliert werden. Wurde der Tl-Gehalt gesteigert, so wurden die Reguli immer weicher und zwar wurden die Tl-reichen Legierungen so weich, daß das Polieren derselben außerordentlich schwierig war. Die besten mikroskopischen Bilder wurden durch Ätzen mit verdünntem Wasserdampf (man liefs die polierten Reguli 12 Stunden über 75 % H_2SO_4 stehen) erzielt.

Legierungen von 100—29.8 Atomproz. Sb zeigen in allen Fällen drei Strukturelemente:

1. Primär gebildete Sb-Kristalle, deren Konturen zerfressen waren,
2. eine homogene strohgelbe Substanz SbTl_3 von nicht deutlich kristallinischer Struktur,
3. ein Gemenge von SbTl_3 und sehr kleinen, etwas gekrümmten Stäbchen von Sb, die offenbar aus dem Eutektikum stammten.

In allen Fällen war Saigerung bemerkbar. Zwischen 53—29.8 Atomproz. Sb hatten sich sogar zwei Schichten, eine obere, an Sb-Kristallen reiche, und eine untere, an Sb-Kristallen arme Schicht gebildet.

Bei der eutektischen Zusammensetzung waren nur zwei Strukturelemente zu sehen, die strohgelbe Verbindung und die gekrümmten Sb-Stäbchen. Von der eutektischen Zusammensetzung (29.8 Atomproz. Sb) bis 25 Atomproz. Sb nahm die Menge der Verbindung zu und die der Sb-Stäbchen ab.

Wenn die Reaktion bei 187° vollständig gewesen wäre, so müßte ein Regulus mit 25 Atomproz. Sb homogen sein, doch war eine, wenn auch ziemlich geringe Menge von Sb-Stäbchen immer vorhanden. Auch nach 15 Stunden lang fortgesetzter Erhitzung bei 10° unterhalb der Bildungstemperatur der Verbindung waren die Sb-Stäbchen nicht vollständig verschwunden, obgleich ihre Menge deutlich abgenommen hatte. Von 25—22 Atomproz. Sb nahm die Menge der Sb-Stäbchen rasch ab, um bei ungefähr 22 Atomproz. fast zu verschwinden, während die Menge der gelben Verbindung langsam abnahm und die Menge der α -Tl-Sb-Mischkristalle zunahm.

Flüssiges Sb und Tl mischen sich in allen Verhältnissen. Aus diesen Mischungen scheiden sich einerseits reines Sb, andererseits Mischkristalle von Sb in α -Tl (ca. 22 Atomproz. Sb enthaltend) aus.

Die Kurven dieser beiden primären Ausscheidungen schneiden sich in einem eutektischen Punkte bei 29.8 Atomproz. Sb. Das β -Tl löst nicht merkliche Mengen Sb, da der Umwandlungspunkt des Tl bei 225° durch einen Sb-Gehalt nicht beeinflusst ist.

Höchst eigentümlich ist die Bildung der Verbindung von der vermutlichen Zusammensetzung SbTl_3 bei einer Temperatur (187°), welche nur 8° unterhalb der Temperatur des Eutektikums liegt. Bei dieser Temperatur treten Sb und Tl zu Kristallen der Verbindung SbTl_3 zusammen.

Zum Schluß möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. TAMMANN für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XXXII.

Über die Legierungen des Silbers mit Thallium, Wismut und Antimon.

Von

G. I. PETRENKO.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

1. Silber-Thalliumlegierungen.

Über das Verhalten dieser beiden Metalle gegeneinander findet sich in der Literatur nur die Angabe von HEYCOCK und NEVILLE¹, welche gefunden haben, daß bei Zusatz von Silber bis zu 1 % der Schmelzpunkt des Thalliums erniedrigt wird. Dieselben Verfasser² bestimmten die Koordinaten der Schmelzkurve von Silber-Thalliumlegierungen, welche 0—20 % Thallium enthielten. Hierbei ergab sich, daß die Erniedrigung des Silberschmelzpunktes proportional dem Thalliumgehalt zunimmt. Damit sind unsere Kenntnisse über das Verhalten der beiden Metalle gegeneinander erschöpft. Die Frage, ob diese Metalle eine Verbindung geben oder nicht, ist noch nicht untersucht.

Das Silber und Thallium wurden in einem hessischen Tiegel unter Kohlepulver, welches die Schmelze gegen Oxydation schützte, zusammengeschmolzen. Aber infolge der Flüchtigkeit des Thalliums änderte sich beim Erhitzen die Konzentration der silberreichen Legierungen stark. Während bei den Legierungen mit 100 bis 70 % Thallium ungefähr 1 % Tl abbrennt, betrug der Verlust an Thallium in den silberreichen Legierungen bis zu 10 % und mehr.

¹ *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 31.

² *Phil. Trans.* **189 A** (1897), 25.

Bei jedem Versuch benutzte ich 30 gr der Mischung. Die Resultate der Abkühlungskurven sind in der Tabelle 1 zusammengefasst und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Konzentrationen der Legierungen sind nach den Resultaten der Analysen korrigiert.

Tabelle 1.

Tl-Ag.

Tl-Gehalt Gewichts-%	Temp. der Knicke	Eutekt. Kristallisation		Umwandlungen	
		Temp.	Zeitdauer in Sek.	Temp.	Zeitdauer in Sek.
100.0	{ 303° Smp. des Thalliums, Kristallisationszeit 145			226°	50
98.5	293	287	160	227	60
97.5	—	287	180	—	—
95.0	320	289	170	—	—
90.0	470	285	150	227	40
70.0	599	284	130		
60.0	637	287	120	228	20.
50.0	662	282	110		
38.0	725	287	80		
25.0	790	287	40		
10.0	894	287	10		
3.0	950	—	—		
0.0	961.5 Smp. des Ag, Kristallisationszeit 110				

Die Schmelzkurve der Silber-Thalliumlegierungen besteht aus den zwei Ästen *AB* und *BC*, welche sich im eutektischen Punkt *B* bei 287° schneiden. Den Schmelzpunkt des Thalliums fand ich bei 303—304° C, den Umwandlungspunkt des Thalliums bei 227°. Die Abkühlungskurven wurden gewöhnlich bis 250° und nur für einige Konzentrationen bis 100° verfolgt.

Im Diagramm ist durch den Punkt *B* eine Horizontale gezogen und auf dieser sind Senkrechte errichtet. 1 mm derselben entspricht der Kristallisationsdauer von 20 Sek. Die größte Zeitdauer der eutektischen Kristallisation findet sich im Punkt *B* mit 2.5% Silber. Von diesem Punkte aus nimmt die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation nach beiden Seiten hin ab. Die graphische Extrapolation ergibt, dass die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 10% Thallium und 90% Silber Null wird. Infolgedessen hat man anzunehmen, dass Silber und Thallium von 0—10% Tl eine Reihe von Mischkristallen bilden. Die mikroskopische Untersuchung bestätigt diese Folgerung. Nach der Ätzung mit verdünnter

Schliffflächen der Legierungen von 0—10 % Tl durch Wasserdampf geätzt wurden und diese Eigenschaft kann man am gesättigten Mischkristall in allen Tl-reicheren Reguli erkennen.

Mit steigendem Thalliumgehalt nimmt die Menge des gesättigten Mischkristalles mit 10 % Tl ab und die Menge des Tl-reichen Eutektikums zu. Auf der Schlifffläche der Legierung mit 95 % Thallium und 5 % Silber kann man noch kleine sternförmige, primär ausgeschiedene Mischkristalle, umgeben vom Eutektikum, erkennen.

Auf der Schlifffläche des Regulus mit 98.5 % sieht man primär kristallisiertes Thallium in Form langer bläulicher Fasern, umgeben vom Eutektikum. Da die Gegenwart von Silber die Umwandlungstemperatur des Thalliums nicht beeinflusst, so scheidet sich aus den Ag-haltigen Schmelzen offenbar reines β -Tl aus, welches sich dann bei weiterer Abkühlung bei 226° in α -Tl umwandelt. Auf der gestrichelten Horizontalen bei 227° sind die Zeiten der Umwandlung in vergrößertem Maassstabe aufgetragen.

2. Wismut-Silberlegierungen.

MATHIESSEN¹ hat nachgewiesen, daß die wismutreichen Legierungen unter Dilatation, die silberreichen dagegen unter Kontraktion kristallisieren. Bei der Legierung von der Zusammensetzung Ag₄Bi hat er merkwürdigerweise eine maximale Kontraktion gefunden, während hier ein Übergang von positiven zu negativen Δv -Werten zu erwarten ist. Derselbe Verfasser² hat die elektrische Leitfähigkeit dieser Legierungen untersucht und gefunden, daß die Leitfähigkeit mit steigendem Silbergehalt zunimmt. LAURIE³ hat die elektromotorischen Kräfte der Wismut-Silberlegierungen untersucht und kam zu dem Resultat, daß diese Metalle keine Verbindung bilden. Mit Ausnahme der Arbeit von HEYCOCK und NEVILLE⁴, welche die Schmelzpunkte von Wismut-Silberlegierungen mit 0—31 % Wismut bestimmten, finden sich in der Literatur keine Arbeiten über die Schmelztemperaturen dieser Legierungen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie in den Tl-Ag-Legierungen. Die Abkühlungskurven wurden bis 200° aufgenommen. Die Resultate

¹ *Pogg. Ann.* 110 (1860), 21.

² *Pogg. Ann.* 110 (1860), 190.

³ *Journ. Chem. Soc.* 65 (1894), 1031.

⁴ *Phil. Trans.* 189 A (1897).

der Beobachtung der Abkühlung sind in der Tabelle 2 zusammengestellt und graphisch in Figur 2 dargestellt.

Tabelle 2.

Bi-Ag.

Gewichts-% Bi	Temperatur der ersten Ausscheidung	Eutektische Kristallisation	
		Temperatur	Zeitdauer in Sek.
100.0	269°	Smp. Bi	320
99.0	265	257	160
97.5	—	262	400
95.0	293	261	390
90.0	346	261	375
80.0	392	263	360
60.0	450	261	275
40.0	600	262	250
17.0	840	262	120
5.0	940	—	—
0.0	961.5	Smp. Ag, 110 Sek.	

Die Schmelzkurve *ABC* besteht aus zwei Ästen. Auf dem Ast *AB* ist Silber, auf *BC* Wismut im Gleichgewicht mit der Schmelze. Der Punkt *B* mit 2.5 % Silber entspricht dem Eutektikum, welches bei 262°, der eutektischen Temperatur, kristallisiert. Der Ast *AB* der Schmelzkurve hat eine ungewöhnliche Form: er ist bei etwa 40 % Wismut merklich konkav. Diese ungewöhnliche Form der Kurve kann verschiedene Ursachen haben.¹

Wie die Gestalt der Schmelzkurve, so schließt auch das Resultat der mikroskopischen Untersuchung die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen des Silbers mit Wismut aus. Der eutektische Haltepunkt bei 262° wurde von mir noch deutlich bei 5 % Wismut beobachtet. Da die Legierungen mit 40 und 17 % Wismut bei 262° mit einer Unterkühlung von ungefähr 10° kristallisierten, sind die eutektischen Haltezeiten etwas unregelmäßig.

Die mikroskopische Untersuchung ergab folgendes: Auf den Schliffen mit 17—95 % Wismut sieht man zwei Strukturelemente; die primär ausgeschiedenen weissen silberreichen Mischkristalle, umgeben von der sekundär ausgeschiedenen grauen mikrokristalli-

¹ B. ROOZEBOOM, Die heterogen. Gleichgewichte II, S. 273.

nischen Masse des Eutektikums. Das letztere hat nicht die fürs Eutektikum charakteristische lamellare, sondern immer eine feinkörnige Struktur. Auf dem Schliff mit 20 % Silber sieht man besonders gut die dendritischen Silberkristalle, umgeben von einem

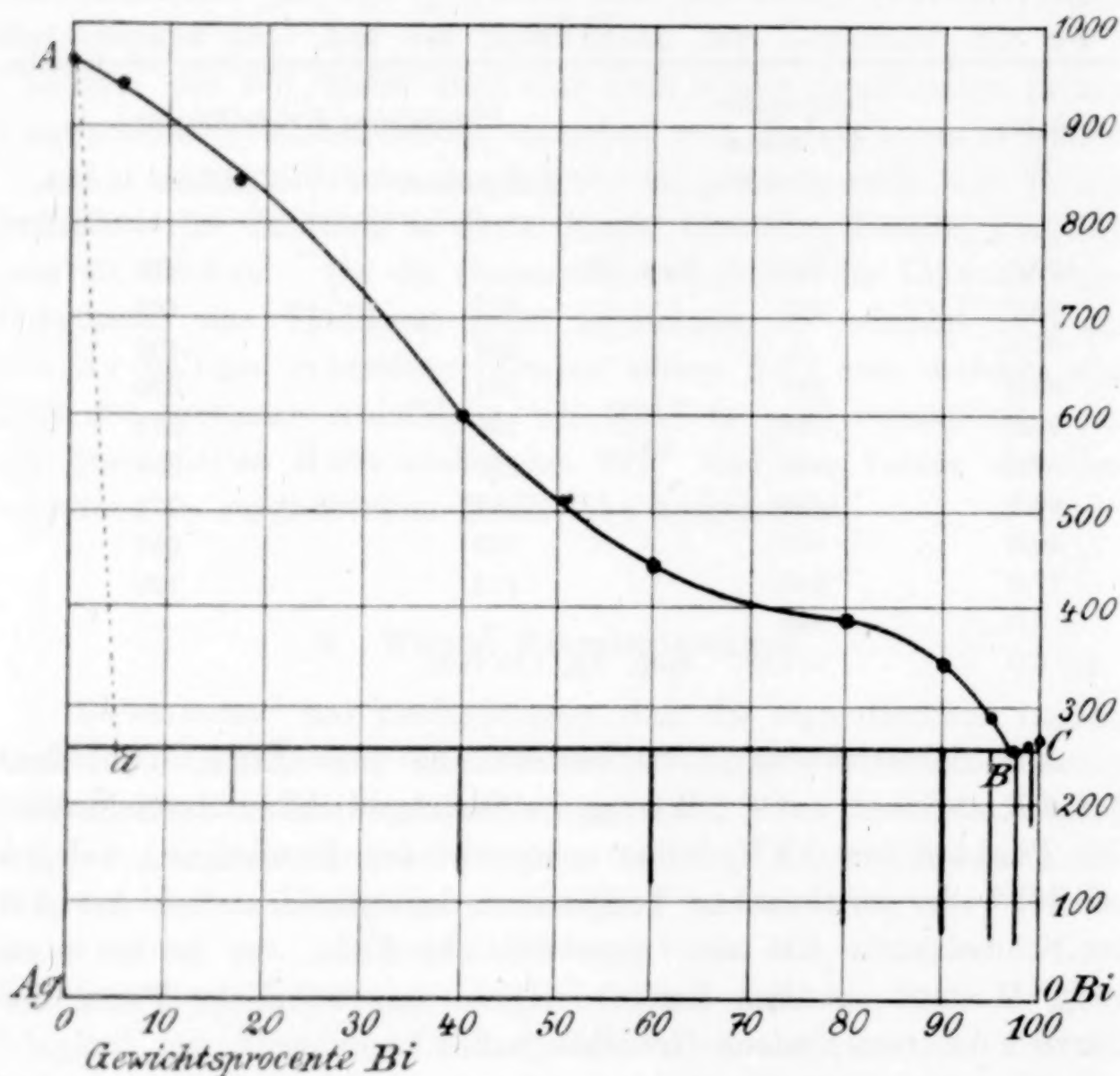


Fig. 2.

grauen Eutektikum. Auf der Schlifffläche mit 2.5 % Silber bemerkt man nur das Eutektikum. Auf dem Schliff mit 1 % Silber endlich sieht man Wismutkristalle umgeben vom Eutektikum.

Aus den Schmelzen mit mehr als 95 % Silber kristallisiert beim Erkalten eine feste Lösung von Wismut in Silber. Dieses schliesse ich aus folgenden Beobachtungen: schnell gekühlte Reguli mit 1 % Wismut hatten eine inhomogene Struktur, auf ihrer Schlifffläche bemerkt man zwei Strukturelemente. Werden dieselben Reguli langsam gekühlt oder 2—3 Stunden auf 260—270 °C erhitzt, so bekommen sie eine ganz homogene Struktur. Nicht einmal bei einer 310fachen Vergrößerung entdeckt man die geringsten Mengen eines

Eutektikums. Dasselbe gilt für die langsam gekühlte Legierung mit 5% Wismut. Dementsprechend beträgt der Wismutgehalt des gesättigten Mischkristalles α bei langsamer Kühlung mehr als 5%. Eine genauere Feststellung der Konzentration des gesättigten Mischkristalls α kann, weil hier die Abkühlungsgeschwindigkeit von grossem Einfluss ist, nur schwierig ausgeführt werden.

3. Die Antimon-Silberlegierungen.

Die Schmelzkurve dieser Legierungen hat zuerst GAUTIER¹ bestimmt. Er fand, dass sie aus zwei Ästen besteht, die sich im eutektischen Punkt schneiden. CHARPY² untersuchte die Legierungen mikroskopisch und hielt zwei Verbindungen für wahrscheinlich, nämlich Ag_3Sb und Ag_4Sb . HEYCOCK und NEVILLE³ bestimmten wiederum die Schmelzpunkte der Antimon-Silberlegierungen und fanden, dass die Schmelzkurve aus drei Ästen besteht, und dass die Knicke der Kurve bei 25 und 40 Atomproz. Antimon liegen. Der erste Knick entspricht der Verbindung Ag_3Sb , der zweite dem Eutektikum. Allein der Knick bei 25 Atomproz. Antimon beweist noch nicht die Existenz einer Verbindung mit diesem Antimon-gehalt. HEYCOCK und NEVILLE zweifeln auch daran. MAEY⁴ kam auf Grund seiner volumetrischen Bestimmungen zu dem Schluss, dass Silber und Antimon nur eine Verbindung geben, die der Formel Ag_3Sb entspricht.

Nach Abschluss dieser Untersuchung erschien eine vorläufige Mitteilung von Herrn PUSCHIN⁵, welcher angibt, dass Antimon zwei Verbindungen mit Silber bildet, nämlich SbAg_2 und SbAg_3 . Zu diesem Resultat kam er auf Grund der Messungen elektromotorischer Kräfte.

Die Antimon-Silberlegierungen sind leicht darzustellen, wenn man Silber in flüssigem Antimon löst, das in einem Kohlensäurestrom auf 650—660° erhitzt wird. Die Analyse zeigte, dass der Verlust an Antimon der Legierungen mit 100—27% Antimon 0.27% nicht überstieg. Die Geringfügigkeit dieses Verlustes beruht wahrscheinlich auf der Fähigkeit des Antimons, leicht in das Silber zu diffun-

¹ Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 110.

² Contribution à l'étude des alliages 1901, S. 149.

³ Phil. Trans. 189 A (1897).

⁴ Zeitschr. phys. Chem. 50 (1905).

⁵ Protokolle d. russ. phys.-chem. Ges., Mai 1905.

dieren. So führt MAEY¹ folgende Beobachtung an: „Wirft man auf das erhitzte, aber weder geschmolzene noch rotglühende Silber ein Stück Antimon, so schmilzt beides (vgl. Eis und Salz)“.

Zu den Versuchen benutzte ich 30 g der Legierung. Die Abkühlungskurven wurden bis 400° und zuweilen noch bis zu 200° aufgenommen.

Tabelle 3.

Ag-Sb.

Antimongehalt der Legierungen		Temp. der Knicke	Eutektische Kristallisation	
Gewichts-%	Atom-%		Temp.	Zeitdauer in Sek.
100.0	100.0	Smp. des Sb bei 630.6°, Kristallisationszeit 250		
90.00	88.98	588	479°	50
70.00	67.69	545	483	150
45.00	42.38	483	483	365
35.00	32.59	521	483	130
30.00	27.76	543	478	40
Ausscheidung der Verbindung SbAg ₃				
27.07	25		bei 559	220
25.00	23.09	614	562	135
20.00	18.21	674	557	85
15.00	13.45	759	—	—
5.00	4.51	923	—	—
0.0	0.0	Smp. des Ag 961.5°, Kristallisationszeit 110		

In der Tabelle 3 sind die Beobachtungen zusammengestellt, und auf Grund der Tabelle ist das Diagramm Fig. 1 konstruiert. Im Diagramm sind meine Beobachtungen durch Punkte, und die Beobachtungen von HEYCOCK und NEVILLE durch Kreuze dargestellt. Wie man sieht, stimmt der größte Teil der Beobachtungen überein. Die Schmelzkurve *ABCD* besteht aus drei Ästen: vom Schmelzpunkt des Silbers fällt sie steil ab bis zum Punkt *B*, wo sie mit dem Ast *BC* einen deutlichen Winkel bildet. Der Ast *BC* schneidet den Ast *DC* im eutektischen Punkt *C*.

Die Verbindung Ag₃Sb.

Die Gründe für die Annahme dieser Verbindung sind folgende:²

1. Im Punkt *B* bei 27.07 % Antimon hat die Schmelzkurve einen Knick, welcher nicht nur dadurch bestimmt wird, daß sich

¹ Zeitschr. phys. Chem. 50 (1905), 204.

² G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. 37, 303.

dort zwei Äste der Schmelzkurve schneiden, sondern auch durch die Horizontale Bb , die Linie der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes. Die Zeitdauer der Kristallisation bei $559-560^\circ$,

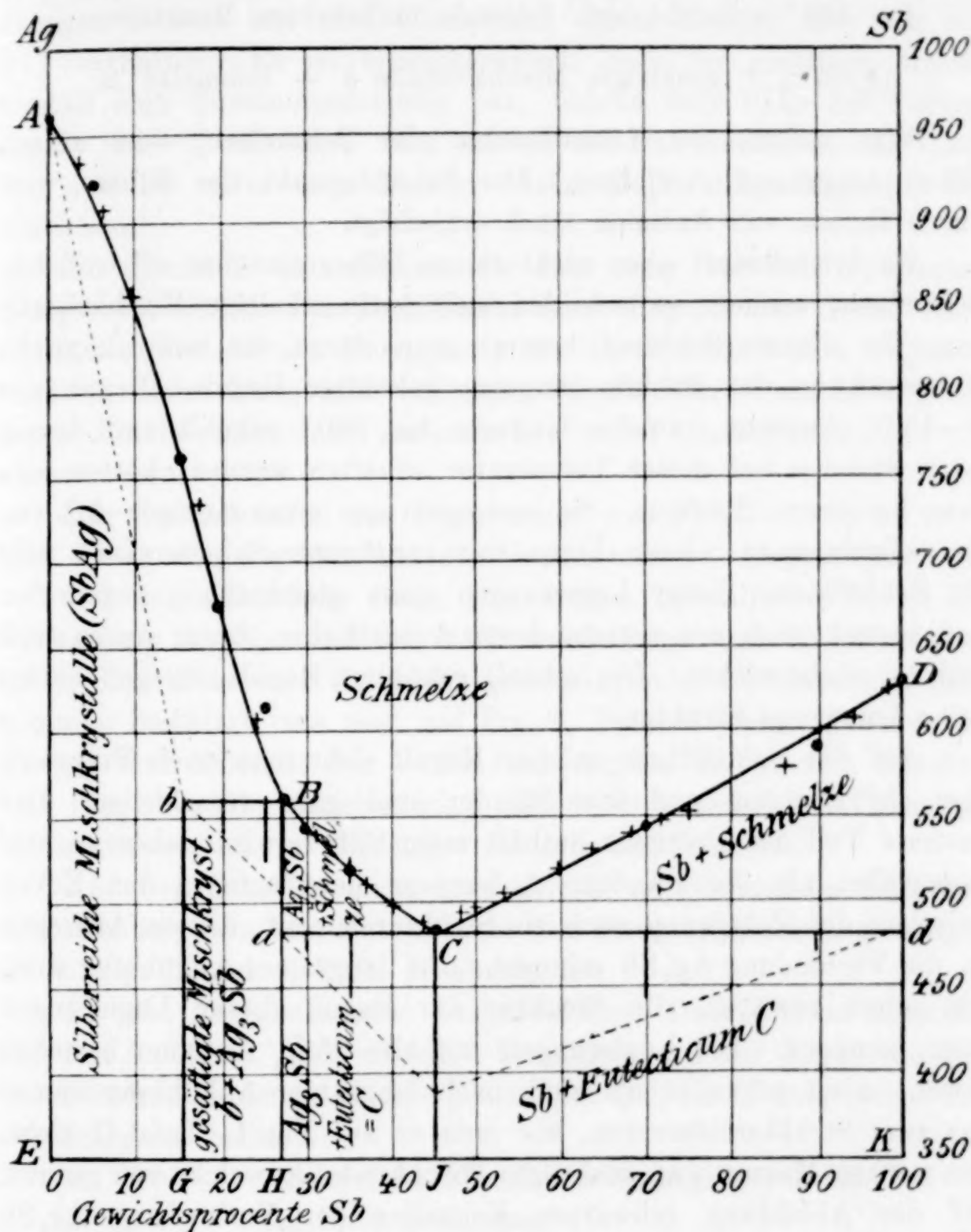


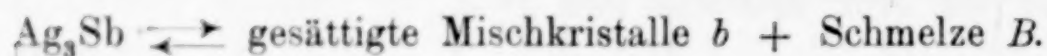
Fig. 3.

der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes, ist am größten im Punkt B.

2. Die durch eine graphische Extrapolation bestimmte Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 485° wird im Punkt B (27.07 % Sb) gleich Null.

3. Die Legierung mit 27.07 % besteht nur aus einer Kristallart: auf der Schlifffläche sieht man groÙe Polygone, die durch feine Linien voneinander getrennt sind.

Bei 560° vollzieht sich folgende umkehrbare Reaktion:



Wir wollen die Kristallisation der Schmelzen, vom reinen Silber ausgehend, verfolgen. Der Schmelzpunkt des Silbers wird durch Zusatz von Antimon stark erniedrigt.

Es kristallisiert aber nicht reines Silber aus den silberreichen Schmelzen, sondern es scheiden sich antimonhaltige Mischkristalle aus. Zu diesem Schlusse kommt man durch die mikroskopische Untersuchung der Schliffe langsam gekühlter Reguli. Reguli mit 0—15 % Antimon, welche langsam bis 560° gekühlt und darauf 2—3 Stunden bei dieser Temperatur erhalten wurden, hatten eine ganz homogene Struktur. Sie bestanden aus einer einzigen Art von Kristallpolygonen. Beim Ätzen mit verdünnter Salpetersäure wird die Schlifffläche dieser Legierungen ganz gleichmäÙig angegriffen und bedeckt sich mit verschiedenen Anlauffarben, unter denen grün und rot vorherrschen. Die schnell gekühlten Reguli dagegen hatten keine homogene Struktur.

Auf der Schlifffläche solcher Reguli sieht man auch Polygone, aber ihr Zentrum und ihre Ränder sind ganz verschieden. Der zentrale Teil der Polygone enthält mehr Silber, wird daher leichter angegriffen als die Ränder. Außerdem sieht man in den Ecken zwischen den Polygonen noch ein Strukturelement, dessen Aussehen an die Verbindung Ag_3Sb erinnert. Bei langsamer Abkühlung wird, wie schon erwähnt, die Struktur der Reguli dieser Legierungen ganz homogen. Die Legierungen mit 15—25 % Antimon bestehen sowohl nach schneller als auch nach langsamer Abkühlung immer aus zwei Strukturelementen, wie man es auf Fig. 1, Tafel II sieht. Die weissen Massen sind gesättigte Mischkristalle, welche von grauen, auf der Abbildung schwarzen Kristallen der Verbindung Ag_3Sb umgeben sind.

Sogar bei 300facher Vergrößerung sieht die graue Masse ganz homogen aus, wie es auch zu erwarten ist. Da nach einer graphischen Extrapolation die Zeitdauer der Kristallisation bei 560° bei 15 bis 16 % Antimon Null wird, so ist dieses wahrscheinlich die Konzentration des gesättigten Mischkristalles. Die Struktur widerspricht nicht dieser Annahme, denn die langsam abgekühlte Legierung mit

15 % Antimon besteht nur aus einem Strukturelement; auf der Schlifffläche sieht man nur polygonale Figuren, welche nach dem Ätzen grünrot gefärbt sind. Die Legierung mit 20 % Antimon dagegen besteht aus zwei Elementen, deren Mengen sich fast wie 2:1 verhalten. Es ist bemerkenswert, daß der gesättigte Mischkristall eine Zusammensetzung hat, welche sehr nahe der Formel Ag_3Sb (15.6 % Sb) liegt. Ein solches Mineral kommt in der Natur vor und ist unter dem Namen Diskrasit (Stibiohexaargentit) beschrieben.¹

Im Punkt B kristallisiert die Legierung bei der konstanten Temperatur 560° . Die Schlifffläche eines Regulus von dieser Konzentration besteht aus Polygonen, die durch feine Linien begrenzt werden. Beim Ätzen mit verdünnter Salpetersäure bedeckt sich die ganze Fläche mit einer Anlauffarbe, wobei dunkelbraun und rot vorherrschen.

Die Kristallisation der Legierungen von 27.07—45 % Antimon wird durch den Ast BC und die Horizontale aC dargestellt.

Bei der Abkühlung dieser Legierungen kristallisiert zuerst die Verbindung Ag_3Sb , und bei 485° kristallisiert das Eutektikum C (45 % Sb). Dies wird durch die mikroskopische Untersuchung vollkommen bestätigt, wie man auf Fig. 2, Tafel II sieht. Die weißen Massen sind Kristalle der Verbindung Ag_3Sb , welche vom Eutektikum ($\text{Ag}_3\text{Sb} + \text{Sb}$) umgeben sind. Schließlich befindet auf dem Ast CD Antimon sich im Gleichgewicht mit der Schmelze.

Auf den Schliffen sieht man primär ausgeschiedene Antimonkristalle, umgeben vom Eutektikum. Die Struktur dieser Legierungen ist in Fig. 3 und 4, Tafel II abgebildet.

Es gibt im ganzen acht Zustandsfelder. Oberhalb der Schmelzkurve $ABCD$ ist alles flüssig. Unterhalb $ABCD$ liegen die Zustandsfelder, in denen je eine Kristallart sich im Gleichgewicht mit der Schmelze befindet:

1. AbB — silberreiche Mischkristalle (AgSb) + Schmelze.
2. BaC — Ag_3Sb + Schmelze.
3. DCd — Sb + Schmelze.

Unterhalb dieser Felder ist alles kristallisiert.

$EabG$ — Mischkristalle ($\text{Ag} + \text{Sb}$).

$GbBH$ — gesättigter Mischkristall $b + \text{Ag}_3\text{Sb}$.

$HaCJ$ — $\text{Ag}_3\text{Sb} + \text{Eutektikum } C$. ($\text{Ag}_3\text{Sb} + \text{Sb}$).

$JCdK$ — $\text{Sb} + \text{Eutektikum } C$.

¹ PETERSEN, *Pogg. Ann.* 1869, 137. 381.

Vergleicht man die von HEYCOCK und NEVILLE beobachtete atomare Gefrierpunktserniedrigung des Silbers durch kleine Zusätze von Bi, Tl, Sb mit der auf Grund der Atomschmelzwärme, 2.5 Cal, berechneten, so sieht man, daß jene durchweg kleiner sind als diese. Die Beobachtung ergab für Bi 11.0° , für Tl 8.8° und für Sb 8.64° , während die Berechnung unter Annahme, daß sich reines Ag aus den Lösungen ausscheidet, 13.6° ergibt. Es folgt also auf diesem Wege, daß sich Bi, Tl und Sb in kristallisiertem Silber lösen.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung lassen sich also dahin zusammenfassen, daß Antimon mit Silber die Verbindung SbAg_3 bildet, aber Thallium und Wismut mit Silber keine Verbindung eingehen. Alle drei Metalle: Sb, Tl und Bi geben aber mit Silber je eine Reihe von Mischkristallen, deren gesättigtes Endglied bei Antimon 15—16 % Sb, beim Thallium 10 % Tl und beim Wismut ca. 5 % Bi enthält.

Herrn Prof. G. TAMMANN bin ich für seinen Rat zu Dank verbunden.

Göttingen, Institut für anorgan. Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1906.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XXXIII.

Über die Legierungen des Goldes mit Wismut und Antimon.

Von

RUDOLF VOGEL.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

I. Gold-Wismutlegierungen.

Eine vollständige Untersuchung der Gold-Wismutlegierungen liegt bis jetzt noch nicht vor. Von HEYCOCK und NEVILLE¹ wurde die Gefrierpunktserniedrigung sehr verdünnter Lösungen von Gold in Wismut bestimmt. Aus den Versuchen ist zu entnehmen, daß Gold, bis zu 1.6 Gewichtsprozenten in geschmolzenem Wismut gelöst, den Schmelzpunkt des letzteren um 4° erniedrigt. Untersuchungen, welche OSMOND und ROBERTS-AUSTEN² über die mechanischen Eigenschaften und ANDREWS³ über die Struktur von Gold-Wismutlegierungen angestellt haben, beziehen sich umgekehrt nur auf sehr goldreiche Legierungen (99.8 % Au + 0.2 % Bi). Die Existenz einer chemischen Verbindung von Gold und Wismut glaubt RÖSSLER⁴ nachgewiesen zu haben. Derselbe hält den Rückstand, welchen eine Legierung aus 100 g Wismut und 3 g Gold nach Behandlung mit verdünnter Salpetersäure hinterließ, für eine aus der geschmolzenen Legierung beim Abkühlen auskristallisierende chemische Ver-

¹ On the lowering of the freezing points of Cd, Bi, Pb when alloyed with other metals. *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

² On certain mechanical properties of metals considered in relation to the periodic law. *Phil. Trans.* **179** (1888), 339.

³ Microscopic structure of gold and gold alloys. *Engineering* **66** (1898), 411. 541. 733.

⁴ Synthese einiger Erzminerale und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Kristallisierenlassen derselben in geschmolzenen Metallen. *Z. anorg. Chem.* **9** (1895), 70.

bindung, deren Zusammensetzung zufolge der Analyse jenes Rückstandes der Formel Au_3Bi mit 73.97 % Gold entspricht. Neuerdings untersuchte MAEY¹ auf Grund der Angaben von HOLZMANN über die spezifischen Gewichte von Gold-Wismutlegierungen die Kurve der spezifischen Volumina und fand eine maximale Volumenkontraktion — $\frac{1}{27}$ des Gesamtvolumens — bei 38.8 % Gold, entsprechend der Formel Au_2Bi_3 mit 38.9 % Gold. Eine natürlich vorkommende Gold-Wismutlegierung, welche unter dem Namen Maldonit² bekannt ist, hat nach MAC IVOR³ nahezu die Zusammensetzung Au_2Bi , indem die Analyse des Mineralen 64.211 % Gold ergibt, während die genannte Formel 65.322 % verlangt.

Aus vorstehendem ist ersichtlich, daß über die Natur der Gold-Wismutlegierungen nur wenig bekannt und besonders die Frage nach der Existenz chemischer Verbindungen dieser beiden Elemente noch nicht entschieden ist. Ich suchte daher durch Ausarbeitung eines Zustandsdiagrammes der Gold-Wismutlegierungen hierüber Aufklärung zu verschaffen.

Da Wismut bekanntlich gegen Oxydation recht widerstandsfähig ist und beim Erhitzen mit Gold dieses sehr leicht auflöst, so wurden dieselben Versuchsbedingungen eingehalten wie bei der Untersuchung der Gold-Bleilegierungen. Zur Aufnahme der Abkühlungskurven wurden die goldreichen Metallgemische etwa 50°, die goldarmen 200° über die entsprechenden Temperaturen der Schmelzkurve (vgl. Fig. 1) erhitzt und der Verlauf der Abkühlung bei allen Konzentrationen bis 180° verfolgt. Bemerkenswerte Änderungen in der Zusammensetzung der Legierungen infolge Oxydation von Wismut fanden nicht statt. Die größte durch Zurückwägen der Reguli ermittelte Gewichtsabnahme entsprach einem Verlust von 0.1 % Wismut. Um Saigerungen, welche bei ungestörter Abkühlung der geschmolzenen wismutreichen Legierungen zwischen 60—100 % Bi eintraten, zu verhindern, wurden diese Schmelzen während der Abkühlungsversuche gerührt.

Tabelle 1 enthält nach steigendem Wismutgehalt der Legierungen die den Abkühlungskurven entnommenen und wie früher auf Luftthermometergrade umgerechneten Temperaturen 1. der primären Ausscheidung einer Kristallart, 2. der eutektischen Kristallisation, sowie

¹ Das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metalllegierungen. *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 298.

² Vergl. DANA, A system of Mineralogy. S. 15.

³ Note on bismuthic gold. *Chem. News* **55** (1887), 191.

die Kristallisationszeiten in Sekunden. Aus diesen Bestimmungen ergibt sich das Zustandsdiagramm der Gold-Wismutlegierungen. (Vgl. Fig. 1.)

Tabelle 1.

Wismutgehalt der Legierungen		Beginn der primären Ausscheidung einer Kristallart	Eutektische Kristallisation	
Gewichts-%	Atom-% ¹		Temp. in °C	Zeit in Sek.
0	0	1064° (Smp. von Au, Kristallisationszeit 110'')		
4.00	3.79	1000	—	—
20.00	19.12	810	243	60
40.00	38.67	631	241	170
55.00	53.61	480	238	200
70.00	68.83	336	241	250
75.00	73.94	296	240	280
80.00	79.10	266	238	290
85.00	84.28	248	241	300
90.00	89.48	254	241	200
95.00	94.75	256	241	90
100.00	100.00	266 (Smp. von Bi, Kristallisationszeit 290'')		

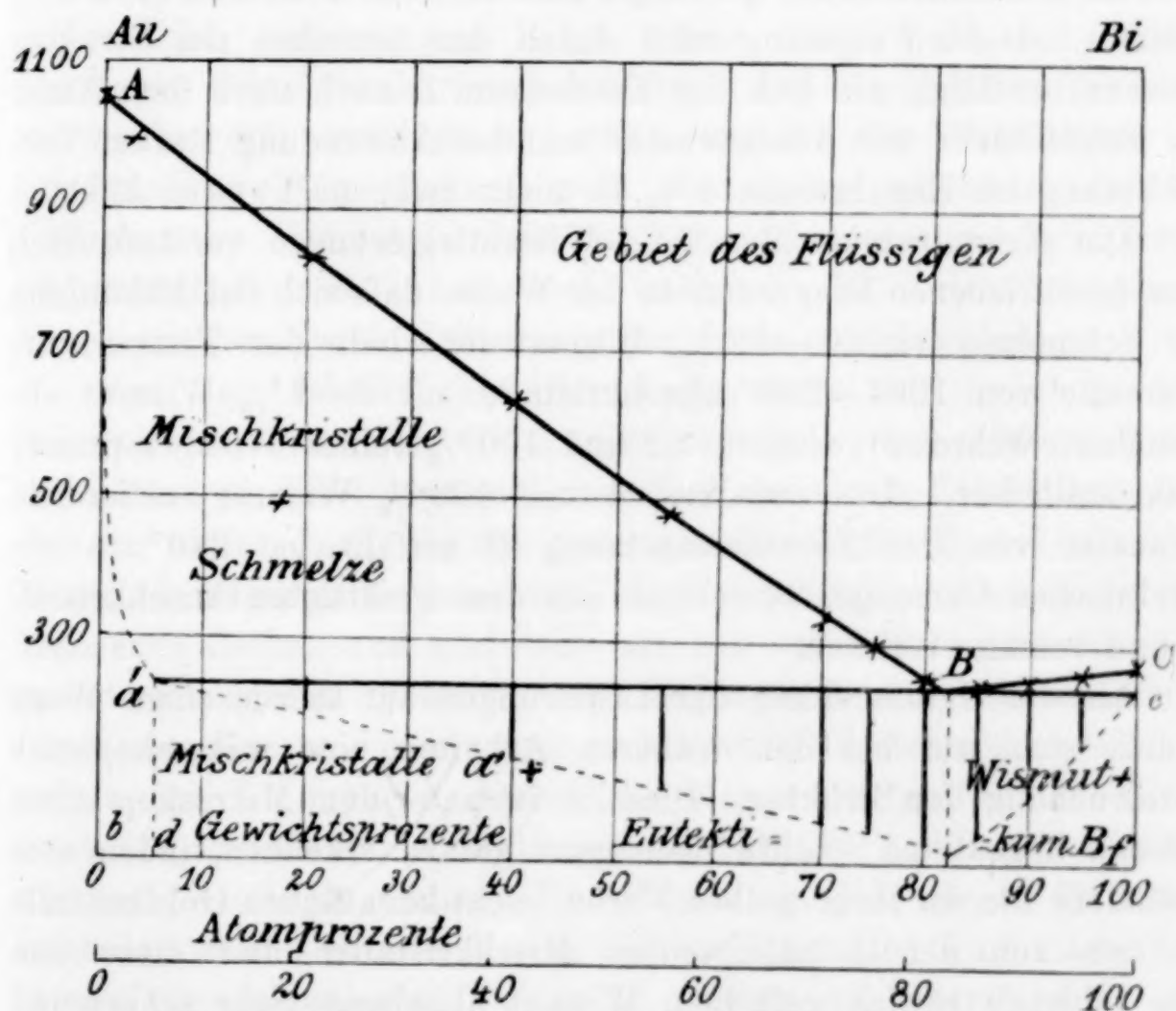


Fig. 1. Zustandsdiagramm der Gold-Wismutlegierungen.

¹ Atomgewichte Au = 197.2, Bi = 208.5.

Die Schmelzkurve setzt sich aus zwei nahezu geradlinig verlaufenden Kurvenästen AB und BC zusammen, welche sich bei 240° und einer Konzentration von 82% Wismut im eutektischen Punkte B schneiden. Aus diesem Umstande, besonders aber aus der Tatsache, daß sämtliche Legierungen von $4\text{--}100\%$ Wismut bei ein und derselben Temperatur eutektisch kristallisieren, muß man schließen, daß Gold und Wismut unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine chemische Verbindung nicht eingehen.

Auf der Abkühlungskurve einer Legierung mit 4% Wismut findet sich keine Spur eines Haltepunktes oder einer Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit, die auf eine Ausscheidung von Eutektikum B schließen liefse. Ferner schneidet die Linie, welche man durch die Endpunkte der im Diagramm durch Senkrechte angedeuteten Kristallisationszeiten legt, die eutektische Horizontale $a'c$ im Punkte a' bei 4% Wismut; Legierungen mit $0\text{--}4\%$ Wismut kristallisieren also vollkommen, ohne Rest zu hinterlassen, zwischen 1064 und 240° und sind daher als feste Lösungen von Wismut in Gold zu betrachten; der gesättigte Mischkristall a' enthält etwa 4% Wismut. Diese Folgerung wird durch das Aussehen der Struktur insofern bestätigt, als sich das Eutektikum B auch nach dem Ätzen der Schlifffläche mit Königswasser und bei Anwendung starker Vergrößerung im Regulus mit 4% Bi nicht mehr nachweisen läßt.

Die Kristallisation der Gold-Wismutlegierungen verläuft nach dem beschriebenen Diagramm in der Weise, daß sich bei Abkühlung der Schmelzen von $0\text{--}82\%$ Wismut innerhalb der Temperaturintervalle von $1064\text{--}240^{\circ}$ Mischkristalle mit $0\text{--}4\%$ Wismut abscheiden, während zwischen 82 und 100% reines Wismut primär auskristallisiert. Die zwischen 4 und 100% Wismut restierende Schmelze von der Zusammensetzung B zerfällt bei 240° in ein eutektisches Gemenge, bestehend aus dem gesättigten Mischkristall a' und reinem Wismut.

An die Untersuchung der Legierungen auf thermischem Wege schloß sich wie bei den früheren Arbeiten eine mikroskopische Untersuchung der Struktur. Dieselbe ist unter dem Mikroskop schon auf den ungeätzten Schliffflächen ganz gut zu erkennen, indem sich besonders die an ihrer gelben Farbe leicht kenntlichen Goldkristalle deutlich von den bläulichweißen Mischkristallen und diese von dem schwach rötlich gefärbten Wismut abheben. Sehr scharf und schön treten die Kontraste zwischen den einzelnen Strukturelementen hervor, wenn man die Schliffe in einer Mischung von etwa 1 Teil

konzentrierter Salpetersäure und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure (Salpetersäure allein erwies sich als ganz ungeeignet) nach eingetretener Rotfärbung wenige Sekunden liegen läßt, wobei das Gold und der gesättigte Mischkristall nicht merklich verändert werden, das Wismut dagegen sich schwarz färbt. Da die Abkühlungsgeschwindigkeit der geschmolzenen Legierungen, wie sie bei den Versuchen innegehalten wurde, zu groß war, um eine vollkommene Diffusion des Wismuts in die Goldkristalle zu erlauben, so ist die Schlifffläche einer Legierung mit 4% Wismut nicht, wie zu erwarten, homogen, man sieht vielmehr gelbe unscharf begrenzte Goldkristalle umgeben von der weißen Masse des Mischkristalles. Von dem Eutektikum *B* ist nichts zu sehen. Schreckt man jedoch diese Legierung von einer beliebigen oberhalb 400° liegenden Temperatur durch Einwerfen in kaltes Wasser ab, so zeigt die Struktur nach dem Ätzen ein vollständig verändertes Aussehen. Das weiße Strukturelement ist verschwunden und an seiner Stelle sieht man zwischen gelben Goldkristallen ein Eutektikum aus gelben und schwarzen Bestandteilen von schöner lamellarischer Struktur, also ganz dasjenige Bild, welches man haben würde, wenn Gold und Wismut überhaupt keine Mischkristalle bildeten. Auf Grund dieser Versuche, welche bei 400, 500, 700 und 800° stets dieselbe Veränderung der Struktur zur Folge hatten, muß man daher schließen, daß die Diffusion von Wismut in Gold bei hohen Temperaturen sehr gering ist, unterhalb 400° aber rasch zunimmt. Im Zustandsdiagramm Fig. 1 ist dies durch Krümmung der Linie *Aa'* angedeutet.

Auf den Schliffflächen der Legierungen mit mehr als 4% Wismut bemerkt man Goldkörner, umhüllt von weißen Mischkristallen und diese ihrerseits umgeben von einem Eutektikum, daß sich aus weißen Lamellen des gesättigten Mischkristalls und schwarzen Wismutlamellen zusammensetzt. Die Goldkristalle bilden lange, sich kreuzende Reihen und sind teils nur von schmalen weißen Rändern aus Mischkristallen umsäumt, teils liegen sie in größeren zusammenhängenden Massen der letzteren eingebettet. Mit steigendem Wismutgehalt der Legierungen nimmt die Menge des gesättigten Mischkristalles ab, die des Eutektikums zu. Bei 70% Wismut kommen nur noch vereinzelt minimale Einschlüsse von Gold vor, da die Mischkristalle, welche sich in diesem Gebiete längs des Kurvenastes *AB* primär abscheiden, von Anfang an reicher an Wismut sind. Die Mischkristalle treten hier häufig als große, schon mit bloßem Auge sichtbare, regelmässige, meist 6seitig begrenzte Individuen auf, stellen-

weise auch in Form von Kristallskeletten. Auf Fig. 1 (Tafel III) ist der skelettartige Charakter der weissen primär ausgeschiedenen Mischkristalle deutlich zu erkennen. Das die Kristalle umgebende, dunkler geätzte Strukturelement ist das Eutektikum *B* (Mischkristall $a' + \text{Wismut}$).

Auf der anderen Seite des eutektischen Punktes von 82—100 % Wismut enthalten die Konglomerate, umgeben von demselben Eutektikum, primär ausgeschiedene Wismutkristalle, die sich im Gegensatz zu den Mischkristallen beim Ätzen mit Königswasser schwarz färben. (Vgl. Fig. 2.) Auch das Wismut zeigt hier deutliche Ansätze zur Bildung von Kristallskeletten.

Läfst man die wismutreichen Legierungen sich langsam und ungestört abkühlen, so bilden sich Saigerungen, welche auf den Schliffflächen der Reguli nach dem Ätzen schon mit bloßem Auge als zwei deutlich getrennte Schichten zu sehen sind, und zwar bemerkt man, daß der primär ausgeschiedene, goldreiche Mischkristall a' infolge seines hohen spezifischen Gewichtes in der goldärmeren und daher spezifisch leichteren Lösung zu Boden gesunken ist, während sich umgekehrt das spezifisch leichte Wismut im oberen Teile der goldhaltigen spezifisch schwereren Lösung angesammelt hat.

Da Gold und Wismut eine chemische Verbindung nicht eingehen, so weichen die Legierungen dieser beiden Elemente in ihren Eigenschaften nicht wesentlich von den reinen Komponenten ab. Die Legierungen haben mit Ausnahme der sehr goldreichen gelblich gefärbten Reguli die Färbung des reinen Wismuts, sind meist etwas brüchig, nicht härter als die reinen Metalle und zeigen grobkristallinen, bei vorwiegendem Goldgehalt mehr feinkörnigen Bruch. An den Oberflächen der wismutreicheren Reguli haftet nach dem Erkalten ein glänzender kugelförmiger Metalltropfen, eine Erscheinung, welche man auch bei anderen Wismutlegierungen beobachtet hat, und deren Ursache wohl in der Eigentümlichkeit des Wismuts, sich beim Kristallisieren auszudehnen, zu suchen ist. Bei der mikroskopischen Untersuchung der durchschnittenen und angeschliffenen Metalltropfen überzeugt man sich, daß sie stets aus reinem Eutektikum bestehen, also konstante Zusammensetzung (18 % Au + 82 % Bi) haben. Aus der Arbeit von MATTHIESSEN „Über das spezifische Gewicht von Legierungen“, ¹ in welcher die schon erwähnten HOLZMANNschen Bestimmungen der spezifischen Gewichte von Gold-Wis-

¹ Pogg. Ann. 110 (1860), 21.

mutlegierungen mitgeteilt sind, ist nicht ersichtlich, ob jene Metalltropfen bei den Versuchen Berücksichtigung fanden. Wurden die Tropfen zuvor abgetrennt und verworfen, so waren die Konzentrationen der Legierungen verändert, und die Bedeutung des Knickes auf der Volumenkurve, woraus MAEY auf die Existenz einer chemischen Verbindung schloß, würde dadurch in Frage gestellt.

II. Gold-Antimonlegierungen.

Das Verhalten dieser beiden Stoffe beim Zusammenschmelzen ist noch sehr wenig erforscht. Über den Verlauf der Schmelzkurve der Gold-Antimonlegierungen finden sich in der Literatur gar keine Angaben. Die bereits genannte Arbeit von OSMOND und ROBERTS-AUSTEN¹ beschäftigt sich unter anderem mit den mechanischen Eigenschaften einer Legierung von Gold mit 0.2 % Antimon und RÖSSLER² vermutet in seiner ebenfalls erwähnten Untersuchung auf Grund von Rückstandsanalysen die Existenz einer chemischen Verbindung Au_3Sb mit 16.88 % Gold, die in ihrer Zusammensetzung der von ihm angenommenen Verbindung Au_3Bi entsprochen haben würde.

Zur Entscheidung der Frage, ob Gold und Antimon beim Zusammenschmelzen wirklich eine chemische Verbindung eingehen, bediente ich mich derselben Methode wie in der vorigen Untersuchung. Es zeigte sich, daß Gold vom geschmolzenen Antimon mit großer Schnelligkeit aufgezehrt wird. Hält man ein zuvor erwärmtes Stückchen Golddraht in geschmolzenes Antimon, so kann man auf der Oberfläche der leicht beweglichen Flüssigkeit ein heftiges radiales Auseinanderströmen beobachten. Zur Vorsicht wurde das Zusammenschmelzen der Metalle, wegen der leichteren Oxydierbarkeit des Antimons, im Kohlensäurestrom vorgenommen. Hierdurch, sowie durch Bedecken der Schmelze mit gepulverter Holzkohle während der Abkühlung konnte die Oxydation von Antimon leicht verhindert werden, was an der vollkommenen Abwesenheit von Antimonsäurekristallen leicht zu erkennen war. Den durch Zurückwägen der Reguli ermittelten Gewichtsverlusten zufolge betrug der Abbrand von Antimon in keinem Falle mehr als 0.3 %. Zu den Abkühlungsversuchen wurden die goldreichen Legierungen mit 0—25 % Antimon auf Temperaturen von 1100—500° erhitzt, die übrigen mit 25—100 % Antimon auf 500—700°. Die Unterkühlungen, welche bei der

¹ l. c.

² l. c.

Kristallisation von reinem Antimon auftreten, machten sich in abnehmendem Maße auch noch bei der primären Ausscheidung von Antimon aus den Legierungen bis zu einem Goldgehalt von etwa 20 % bemerkbar. Durch rechtzeitiges Impfen konnten sie verhindert werden, während Rühren die Unterkühlung nicht aufhebt, jedoch waren die auf diesem Wege ermittelten Temperaturen der primären Ausscheidung von den nach vorausgegangener Unterkühlung erhaltenen nicht merklich verschieden.

Die Resultate der Abkühlungsversuche, welche Tabelle 2 enthält, nämlich 1. die Temperaturen der primären Ausscheidung einer Kristallart, 2. die Temperaturen des nonvarianten Gleichgewichtes und 3. die Zeitdauer dieses Gleichgewichtszustandes in Sekunden, bilden die Grundlage für das in Fig. 2 wiedergegebene Zustandsdiagramm der Gold-Antimonlegierungen.

Tabelle 2.

Antimongehalt der Legierungen		Beginn der primären Ausscheidung einer Kristallart	Temp. des nonvarianten Gleich- gewichtes	Kristalli- sations- zeit
Gewichts-%	Atom-% ¹			
0	0	Smp. von Au:	1064°	110
10.00	15.12	728°	360	160
15.00	22.06	581	361	220
20.00	28.61	472	360	310
25.00	34.83	—	357	310
30.00	40.73	396	360	230
40.00	51.66	443	360	80
45.00	56.74	455	360	40 180
50.00	61.58	458	359	10 260
55.00	66.21	Smp. der Verbindg. AuSb ₂ :	460	380
60.00	70.64	494	460	280
70.00	78.91	543	458	180
80.00	86.51	580	460	60
90.00	93.52	608	450	25
95.00	96.82	618	450	10
100.00	100.00	Smp. von Sb:	631	300

Die Schmelzkurve besteht aus 3 Ästen *AB*, *BC*, *CD*; die beiden ersten treffen die eutektische Horizontale *ac* bei 360° im eutektischen Punkte *B* bei 24 % Antimon. Dem Schnittpunkt der Kurvenäste *BC* und *CD* bei 55 % Antimon entspricht ein Knick auf der Schmelz-

¹ Atomgewichte Au = 197.2, Sb = 120.2.

kurve, an den sich die Linie nonvarianten Gleichgewichtes Cd bei 460° anschließt. Hier sowohl wie bei der eutektischen Horizontalen ac sind die Kristallisationszeiten in der üblichen Weise durch Senkrechte (1 mm = 10 Sekunden) angedeutet.

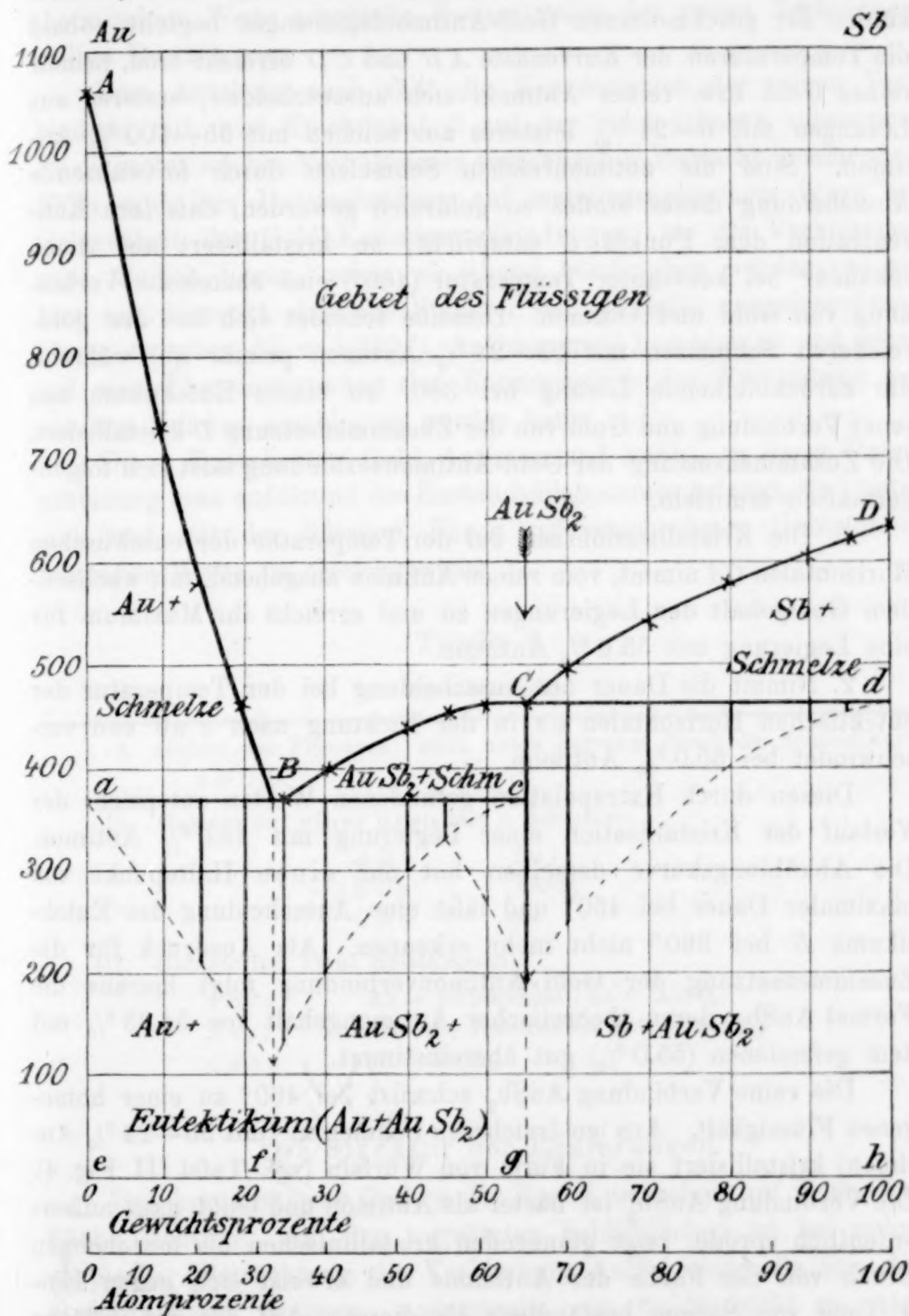


Fig. 2. Zustandsdiagramm der Gold-Antimonlegierungen.

Aus dem Diagramm ersieht man, daß die Schmelzpunkte von Gold und Antimon durch Zusatz des anderen Metalles erniedrigt werden, der des Goldes sehr bedeutend, indem eine Legierung mit 24 % Antimon schon bei 360° vollkommen flüssig ist. Beim Abkühlen der geschmolzenen Gold-Antimonlegierungen beginnt, sobald die Temperaturen der Kurvenäste *AB* und *CD* erreicht sind, primär reines Gold bzw. reines Antimon sich auszuscheiden, ersteres aus Lösungen mit 0—24 %, letzteres aus solchen mit 55—100 % Antimon. Sind die antimonreichen Schmelzen durch fortwährende Ausscheidung dieses Stoffes so goldreich geworden, daß ihre Konzentration dem Punkte *C* entspricht, so kristallisiert aus ihnen sekundär bei konstanter Temperatur (460°) eine chemische Verbindung von Gold und Antimon. Dieselbe scheidet sich aus den goldreicheren Schmelzen mit 55—24 % Antimon primär ab, während die zurückbleibende Lösung bei 360° zu einem Eutektikum aus jener Verbindung und Gold von der Zusammensetzung *B* kristallisiert. Die Zusammensetzung der Gold-Antimonverbindung läßt sich folgendermaßen ermitteln.

1. Die Kristallisationszeit bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen *Cd* nimmt, vom reinen Antimon ausgehend, mit wachsendem Goldgehalt der Legierungen zu und erreicht ihr Maximum für eine Legierung mit 55.0 % Antimon.

2. Nimmt die Dauer der Ausscheidung bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen *ac* in der Richtung nach *c* ab und verschwindet bei 55.0 % Antimon.

Diesen durch Extrapolation gefundenen Werten entspricht der Verlauf der Kristallisation einer Legierung mit 55.0 % Antimon. Die Abkühlungskurve derselben hat nur einen Haltepunkt von maximaler Dauer bei 460° und läßt eine Ausscheidung des Eutektikums *B* bei 360° nicht mehr erkennen. Als Ausdruck für die Zusammensetzung der Gold-Antimonverbindung folgt hieraus die Formel AuSb_2 , deren theoretischer Antimongehalt von 54.93 % mit dem gefundenen (55.0 %) gut übereinstimmt.

Die reine Verbindung AuSb_2 schmilzt bei 460° zu einer homogenen Flüssigkeit. Aus goldreicheren Schmelzen (mit 55—24 % Antimon) kristallisiert sie in Form von Würfeln (vgl. Tafel III Fig. 4). Die Verbindung AuSb_2 ist härter als Antimon und Gold, ganz außerordentlich spröde, zeigt glänzenden kristallinen bis muscheligen Bruch von der Farbe des Antimons und erweist sich gegen Einwirkung von Säuren beständiger als dieses. Auf der Schlißfläche

des Regulus mit 55 % Antimon bemerkt man, abgesehen von sehr wenigen Antimonkristallen, nur die Verbindung, deren einzelne Kristalle man an manchen Stellen durch feine Linien voneinander getrennt sieht. In dem Aussehen der Struktur findet also die auf thermischem Wege ermittelte Konzentration der reinen Verbindung völlige Bestätigung.

Dem Anschein nach fällt die Konzentration der reinen Verbindung mit dem Knickpunkt *C* auf der Schmelzkurve zusammen. Da die unter solchen Verhältnissen theoretisch in Betracht kommenden Fälle und ihre Unterscheidung auf metallographischem Wege bei Gelegenheit der Gold-Kadmiumverbindungen, wo die Verhältnisse ganz ähnlich liegen, schon eingehend beschrieben wurden, so sei hier nur bemerkt, daß die Struktur der sekundär ausgeschiedenen Phase zwischen 55 und 100 % Antimon ganz homogen ist und daher auf eine Übereinstimmung der Konzentration der Verbindung mit der des Knickes geschlossen werden kann.

Die 3 Kristallarten, Gold, Antimon und AuSb_2 , zu deren Unterscheidung man auf Grund des Zustandsdiagrammes gelangt, sind unter sich und mit der flüssigen Phase auf verschiedenen Gebieten in folgender Weise im Gleichgewicht.

Tabelle 3.

Zustandsfelder

I. Gebiet des Flüssigen: nach unten begrenzt durch die Schmelzkurve <i>A B C D</i> .	
II. Gebiete mit einer Kristallart + Schmelze:	
<i>A B a</i>	Au
<i>B C c</i>	AuSb_2
<i>C D d</i>	Sb
III. Gebiete mit zwei Kristallarten:	
<i>a B f e</i>	Au + Eutektikum ($\text{Au} + \text{AuSb}_2$)
<i>B c g f</i>	AuSb_2 + Eutektikum ($\text{Au} + \text{AuSb}_2$)
<i>C d h g</i>	Sb + AuSb_2

Die Struktur der Legierungen.

Das kristallinische Gefüge der Reguli ist schon auf ihrer Oberfläche sichtbar. Auf den ungeätzten Schliffflächen ist bei mikroskopischer Betrachtung die Verbindung AuSb_2 einerseits von dem etwas helleren Antimon, andererseits vom Golde leicht zu unter-

scheiden, besonders das letztere kann an seiner gelben Farbe, nicht allein da, wo es sich primär ausgeschieden hat, sondern auch in Form feiner Lamellen im Eutektikum leicht erkannt werden. Mit Hilfe geeigneter Ätzmittel liefs sich die Struktur noch deutlicher sichtbar machen. Zum Ätzen derjenigen Legierungen, welche primär ausgeschiedenes Antimon enthalten (von 55—100 % Sb), erwies sich eine beliebige Mischung von konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure als geeignet, während bei höherem Goldgehalt (von 55—0 % Sb), wo diese Säuren sowohl gemischt als auch für sich angewandt völlig unbrauchbare Resultate ergaben, schliesslich durch längere Einwirkung von Natronlauge gute Kontraste erhalten wurden.

Auf den mit NaOH geätzten Schlißflächen der goldreichen Legierungen mit 0—24 % Antimon sieht man primär ausgeschiedenes Gold, umgeben von Eutektikum aus Gold und der Verbindung AuSb_2 . Die Goldkristalle, deren Menge mit wachsendem Antimongehalt der Legierungen abnimmt, zeigen besonders in langsam abgekühlten Reguli 6seitige Begrenzung und sind wie in den Gold-Wismutlegierungen zu geradlinigen, sich gegenseitig kreuzenden Ketten aneinandergereiht. Diese für die Kristallisation von Gold charakteristische Erscheinung ist aus Fig. 3 (Tafel III) ersichtlich. Im Eutektikum sind hellere Goldpartikel und dunklere, in Wirklichkeit rot geätzte Bestandteile, welche der Verbindung AuSb_2 angehören, deutlich zu erkennen. In der Nähe des eutektischen Punktes *B* bei 24 % Antimon ist die Struktur des Eutektikums eine sehr schöne und mannigfaltige. Je nachdem die gelben Goldlamellen und die roten Lamellen der Verbindung in der Schlißebene oder senkrecht zu ihr liegen, erscheint die Schlißfläche von holzähnlichen Maserungen und farnkrautartigen Gebilden durchsetzt, dazwischen findet man Haufen zahlloser äusserst feiner Pünktchen. (Vgl. Fig. 4.)

Von 24—55 % Antimon müssen die Legierungen dem Zustandsdiagramm zufolge die primär ausgeschiedene Verbindung AuSb_2 enthalten. In der Tat zeigen die Schliße, wie aus Fig. 5 ersichtlich, nach dem Ätzen mit NaOH rotgefärbte, in der Abbildung dunkle, quadratisch begrenzte Kristalle AuSb_2 , die stellenweise nur unvollkommen ausgebildet sind und häufig Einschlüsse des sie umgebenden hellen Eutektikums enthalten. Indem man sich bei steigendem Antimongehalt der Legierungen der Konzentration der reinen Verbindung nähert, nimmt die Menge der Kristalle AuSb_2 immer mehr zu, während das Eutektikum *B* zurücktritt und in einer Legierung,

die mit 55 % Antimon dem Antimongehalt der reinen Verbindung, 54.93 %, nahe kommt, verschwunden ist. Das Aussehen der Schlifffläche dieses Regulus wurde bereits früher beschrieben.

Wird die Konzentration der reinen Verbindung AuSb_2 überschritten, so muß, da nun Antimon im Überschuss vorhanden ist, dieses primär, jene sekundär auskristallisieren. Zwischen 55 und 100 % Antimon bemerkt man daher auf den Schliffflächen Antimonkristalle eingelagert in die homogene Masse der Verbindung. Die Antimonkristalle haben abgerundete Umrisse und zeigen, in geringen Mengen primär ausgeschieden, dendritische Anordnung; beim Ätzen mit Königswasser färben sie sich schwarz und sind infolgedessen von Kristallen der Verbindung, die, wenn man das Ätzmittel nur kurz einwirken läßt, vollkommen weiß bleiben, leicht zu unterscheiden. Das Aussehen der Struktur in diesem Konzentrationsgebiet wird durch Fig. 6 veranschaulicht. Die Abbildung bezieht sich auf eine Legierung mit 60 % Antimon, welche vorwiegend die Verbindung und nur wenig Antimon enthalten muß.

Beim Zusammenschmelzen vereinigen sich Gold und Antimon zu einer harten, äußerst spröden Verbindung von der Zusammensetzung AuSb_2 . Antimon unterscheidet sich also in seinem chemischen Verhalten gegenüber Gold von dem ihm verwandten Wismut, das, wie die vorige Untersuchung gezeigt hat, unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine chemische Verbindung mit Gold nicht eingeht, sondern sich im Golde bis zu 4 % unter Bildung von Mischkristallen löste, über 4 % mit dem gesättigten Mischkristall eutektisch kristallisiert.

Herrn Prof. G. TAMMANN sage ich für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1906.

Thalliumoxyde.

II. Abhandlung.

Von

OTTO RABE.

Mit 2 Figuren im Text.

Thallioxyd erleidet nach Angabe von G. WERTHER¹ schon in gelinder Wärme eine partielle Reduktion.

WERTHER schreibt darüber wie folgt: „Trocknet man das braune Thalliumoxyd (Tl_2O_3) bei 100° , ja selbst nur bei $60-70^\circ$, und wäscht es mit Wasser aus, so enthält das Wasser Thalliumoxydul (Tl_2O) gelöst, und wenn man das von letzterem völlig frei gewaschene Oxyd wiederum trocknet, so läßt sich nach einiger Zeit mit Wasser von neuem Thalliumoxydul ausziehen. Wenn zwischen jedem neuen Auswaschen mit Wasser das zurückbleibende Oxyd getrocknet, gewogen und stundenlang derselben Temperatur (120 bis 130°) ausgesetzt wird, so kann man doch keine Gewichtsverminderung wahrnehmen, sondern eher eine Gewichtsvermehrung. Daraus darf man auf eine Umwandlung des Thallioxyds zu Thallokarbonat (Tl_2CO_3) schließen.“²

In einer späteren Arbeit³ konstatiert dann derselbe Forscher, daß das durch Erhitzen von Thallioxyd gewonnene Thallokarbonat auch etwas Sulfat enthält. Die Entstehung dieser Schwefelsäure setzt WERTHER⁴ „auf Rechnung derjenigen schwefeligen Säure, die beim Verbrennen des Leuchtgases unter dem BUNSENSchen Trockenapparat in diesen eindringt und um so leichter in Schwefelsäure übergeht, als das braune Thallioxyd begierig Sauerstoff an sie abtritt“.

¹ G. WERTHER, *Journ. prakt. Chem.* **91** (1864), 385—395.

² l. c., S. 388. 389.

³ *Journ. prakt. Chem.* **92** (1864), 128—140.

⁴ l. c., S. 130.

Vierzig Jahre später hat dann M. E. HEIBERG¹ bei der Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen elektrolytischen Thalliumbestimmung als Oxyd durch anodische Ausfällung diese Beobachtungen WERTHERS im allgemeinen bestätigt. Das anodisch abgeschiedene Thallioxyd von schöner Sepiafarbe zeigte beim Trocknen in einem gewöhnlichen mit Bunsenbrenner geheizten Trockenschrank nach den ersten 25 Minuten eine wohl auf Wasserverlust beruhende Gewichtsabnahme von 1.18 %, dann im Verlauf eines weiteren 6¹/₂ stündigen Trocknens eine Gewichtszunahme von 2.84 % durch Einwirkung von Verbrennungsprodukten des Gases auf das Oxyd. Während WERTHER diese Gewichtsvermehrung hauptsächlich der Kohlensäure zuschreibt, spielt nach HEIBERG die schweflige Säure die wesentliche Rolle dabei.

Beide Autoren stimmen in der Ansicht überein, daß bei dieser Gewichtszunahme des Thallioxyds gleichzeitig Karbonat und Sulfat gebildet wird.

Ich selbst habe nun sowohl das braune wie das schwarze Thallioxyd, deren Darstellung (durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf alkalische Thallosalzlösung) und sonstige Eigenschaften in der vorigen Abhandlung² mitgeteilt wurden, erschöpfend auf ihr Verhalten bei andauerndem Erhitzen im gewöhnlichen Trockenschrank untersucht und will im folgenden über die dabei erzielten Resultate berichten.

I. Verhalten des braunen und schwarzen Thallioxyds bei langdauerndem Erhitzen auf 65° (± 5°) im gewöhnlichen Trockenschrank.

1. Versuchsanordnung.

1.685 g braunes und 2.070 g schwarzes Thallioxyd wurden in flachen Glasschälchen in dünner Schicht ausgebreitet und so 360 Stunden lang in einem gewöhnlichen nicht besonders dicht schließenden Trockenkasten unter möglichst gleichmäßigen Bedingungen auf 65° (± 5°) erhitzt. Die Heizung geschah durch einen Bunsenbrenner. In beiden Glasschälchen befanden sich ferner noch Glasspatel, mit denen die Oxyde nach je 24stündigem Erhitzen zur Erneuerung der Oberfläche umgerührt und zerrieben wurden.

¹ M. E. HEIBERG, *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 347—354.

² Vergl. OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 427—440.

2. Allgemeines Ergebnis.

Das braune Thallioxyd zeigte nach 30 Minuten bei 65° eine geringe Gewichtsabnahme von 0.0007 g = 0.04 ‰. Hierauf setzte eine andauernde zuerst wachsende, dann ganz langsam wieder fallende Gewichtszunahme ein. Die totale Gewichtszunahme betrug nach Beendigung des Erhitzens 0.1420 g = 8.43 ‰. Hand in Hand mit dieser Gewichtsvermehrung ging eine zunehmende Hellfärbung, so daß bei Schluß des Versuches schon dem freien Auge weiße Teilchen in dem erhitzten braunen Oxyd sichtbar wurden. Daß das Tempo der Gewichtszunahme nach 5tägigem Erhitzen langsam fiel, erklärt sich wohl dadurch, daß die beim Erhitzen des Oxyds gebildeten Zersetzungsprodukte das noch unangegriffene Oxyd immer mehr einhüllen und so vor dem Angriff der zersetzenden Gase schützen.

Qualitativ spielte sich ein ganz analoger Vorgang beim Erhitzen des schwarzen Thallioxyds ab. Nach den ersten 30 Minuten erschien ein Gewichtsverlust von 0.0006 g = 0.03 ‰. Dann setzte auch hier eine zuerst steigende und darauf wieder fallende Gewichtszunahme ein, deren Gesamtwert aber bloß 0.0402 g = 1.94 ‰ erreichte, also nur ungefähr $\frac{1}{4}$ der unter den gleichen Bedingungen

Tabelle 1.

Gewichtszunahme bei 65° im Trockenkasten.

Braunes Thallioxyd			Schwarzes Thallioxyd		
Dauer des Erhitzens in Stunden	Gewichtszunahme in g	Gewichtszunahme in ‰	Dauer des Erhitzens in Stunden	Gewichtszunahme in g	Gewichtszunahme in ‰
36	0.0144	0.85	36	0.0073	0.35
36	0.0157	0.93	36	0.0105	0.51
36	0.0182	1.08	36	0.0059	0.28
36	0.0161	0.97	36	0.0043	0.21
36	0.0152	0.90	36	0.0029	0.14
36	0.0140	0.83	36	0.0028	0.13
36	0.0138	0.82	36	0.0024	0.12
36	0.0126	0.75	36	0.0018	0.09
36	0.0119	0.70	36	0.0012	0.06
36	0.0101	0.60	36	0.0011	0.05
Summe: 10 × 36 = 360 Std.	0.1420 g	8.43 ‰	10 × 36 = 360 Std.	0.0402 g	1.94 ‰

beim braunen Oxyd beobachteten Gewichtsvermehrung. Das schwarze Thallioxyd zeigt also wieder die gröfsere Beständigkeit und geringere Reaktionsfähigkeit, die schon bei verschiedenen anderen Reaktionen beobachtet wurden und im Verein mit der höheren Dichte und der Bildungsweise des schwarzen Oxyds zu der Vermutung geführt hatten, dafs in dem schwarzen Thallioxyd vielleicht eine polymere Form des braunen vorliegt.¹

Ein mit den Werten dieser Tabelle konstruiertes Diagramm, in dem auf der Abszisse die Dauer des Erhitzens in Stunden und auf Gewichtszunahme des braunen (I) und schwarzen (II) Thallioxyds beim Erhitzen auf 65° im Trockenkasten.

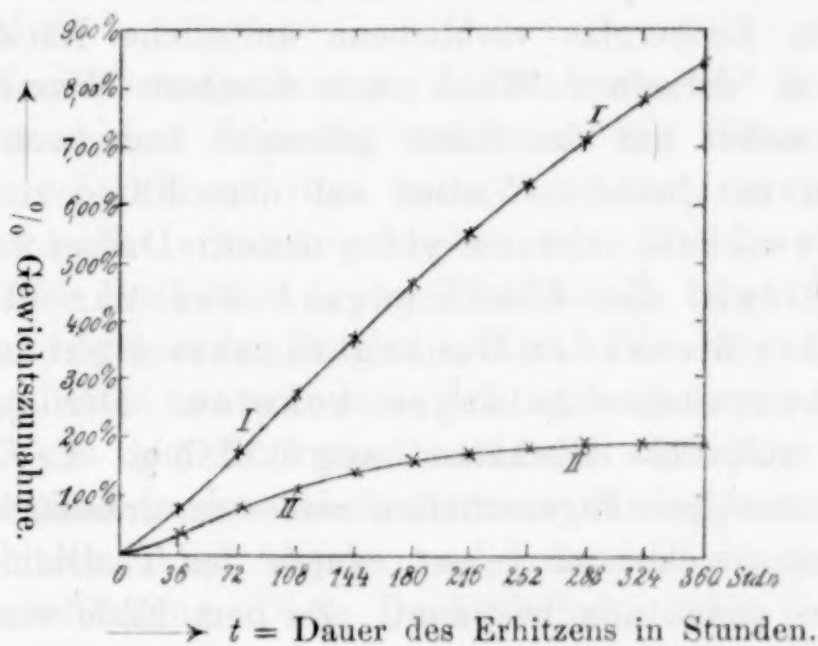


Fig. 1.

der Ordinate die prozentuale Gewichtszunahme der Oxyde abgetragen wurden, veranschaulicht das eben beschriebene Resultat. Man bemerkt, wie sich zu Beginn des Erhitzens auf beiden Kurven die neben der Gewichtszunahme einherlaufende, aber im entgegengesetzten Sinne wirkende geringfügige Wasserabspaltung ausprägt.

3. Untersuchung des 360 Stunden auf 65° erhitzten braunen Thallioxyds.

Nachdem so der Verlauf und Wert der Gewichtsänderung festgestellt waren, die das braune Thallioxyd beim langdauernden Erhitzen auf die konstante Temperatur von 65° im gewöhnlichen Trockenkasten erleidet, wurde nun untersucht, welche chemische Veränderung

¹ Vergl. OTTO RABE, l. c.

des Oxyds dabei auftritt. Die qualitative Untersuchung ergab folgendes:

Das erhitzte braune Thallioxyd enthält kein Karbonat und kein lösliches Thallisalz, wohl aber merkliche Mengen an Sulfat und unzersetztem Oxyd.

Bei der nun folgenden quantitativen Untersuchung wurde zunächst der Gehalt an unzersetztem Thallioxyd ermittelt. Dazu wurden 0.3470 g des erhitzten braunen Thallioxyds in einem Jenenser Becherglas mit 100 g Wasser unter häufigem kräftigem Schütteln 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Absitzen wurde die überstehende klare Flüssigkeit heiss durch ein bei 108° im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter abgossen.

Der im Becherglas verbliebene unlösliche Rückstand wurde nochmals in derselben Weise mit frischem Wasser behandelt, schliesslich selbst auf das Filter gebracht und nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser auf dem Filter im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Flammengase des zur Heizung des Toluolbades dienenden Bunsenbrenners nicht in das Innere des Trockenraumes gelangen konnten. Der auf dem Filter befindliche unlösliche Rückstand wog 0.1585 g. Er ist nach Aussehen und sonstigen Eigenschaften reines unverändertes Thallioxyd. Um aber ganz sicher zu gehen, wurde der Thalliumgehalt dieses Rückstandes quantitativ bestimmt. Zu dem Ende wurde das Filter mit dem Rückstand in einem Jenenser Becherglas solange mit schwefeliger Säure auf dem Wasserbade digeriert, bis vollständige farblose klare Lösung eingetreten war. Das Filter wurde hierauf quantitativ ausgewaschen mit heissem Wasser, das ebenfalls in das Becherglas gegeben wurde. Nachdem dann durch 24stündiges Erhitzen auf 80—90° alle freie schwefelige Säure aus der Lösung vertrieben war, wurde in der Lösung das jetzt zu einwertigem reduzierte Thallium als Jodür bestimmt, wie früher beschrieben wurde:

Die 0.1585 g des in Wasser unlöslichen Rückstandes lieferten 0.2299 g TlJ.

Für Tl_2O_3 ber.: 89.47 % Tl. Gef.: 89.40 % Tl.

Es zeigt sich also, dass von den angewendeten 0.3470 g braunen Thallioxyds 0.1585 g = 45.68 % bei dem 15tägigen Erhitzen auf 65° im Luftbad unverändert geblieben sind.

Der chemisch veränderte Teil des Thallioxyds befindet sich in der wässerigen Lösung, die nunmehr untersucht wurde.

Dazu wurde der wässrige Auszug quantitativ in eine ausgeglühte und gewogene Platinschale gegeben und darin auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Es hinterblieb dabei in der Platinschale ein weißer Rückstand, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz 0.1902 g wog. [Ber. 0.1885 g aus der Differenz zwischen angewendetem Tl_2O_3 und dem nach dem Erhitzen unverändert daraus zurückerhaltenen Tl_2O_3 .]

Vorhergehende qualitative Versuche hatten gezeigt, daß ein derartiger weißer Rückstand nur einwertiges Thallium und Schwefelsäure enthält.

Da die Versuchstemperatur im Luftbad nur 65° betragen und auch bei dem darauf folgenden Ausziehen mit Wasser und Eindampfen 90° nicht überschritten hatte, so konnte etwa gebildetes primäres Thallosulfat erhalten geblieben sein. Um das zu ermitteln, wurde der weiße Rückstand in der Platinschale langsam und vorsichtig bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Die dabei auftretenden Erscheinungen ließen nun erkennen, daß tatsächlich primäres Thallosulfat (TlHSO_4) in dem Rückstand vorhanden war. Der erst weißgefärbte Rückstand in der Schale schmolz nämlich schon bei ganz mäßigem Erhitzen unter Abgabe von Schwefelsäure und vorübergehender Dunkelfärbung. Diese Dunkelfärbung rührt vielleicht von der verkohlenden Wirkung der freiwerdenden Schwefelsäure auf geringe Mengen organischen Staubes her.

Bei weiterem Erhitzen erstarrte der wieder farblos gewordene Rückstand von neuem, um nun erst wieder bei dunkler Rotglut und unter Gelbfärbung zu schmelzen, wodurch er sich als normales Thallosulfat (Tl_2SO_4) charakterisiert.

Der beim Erhitzen bis zur dunklen Rotglut eintretende Gewichtsverlust entspricht offenbar der durch Zersetzung primären Thallosulfats freigewordenen und entwichenen Schwefelsäure. Aus ihm berechnet sich nach der Gleichung $2\text{TlHSO}_4 = \text{Tl}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ die Menge des im Rückstand enthaltenen primären Thallosulfats zu 0.0719 g. Diese 0.0719 g primären Thallosulfats liefern dann bei ihrer durch Erhitzen bewirkten Zersetzung 0.0602 g normales Thallosulfat (Tl_2SO_4), wie sich aus derselben Gleichung berechnet.

Die Platinschale enthielt nach der bei dunkler Rotglut eingetretenen Gewichtskonstanz eine Gesamtmenge von 38.7390 —

38.5605 = 0.1785 g normalen Thallosulfats. Zieht man davon die 0.0602 g ab, die erst durch Zersetzung des ursprünglich vorhandenen primären Thallosulfats entstanden sind, so ergibt sich, daß 0.1183 g normales Thallosulfat direkt beim Erhitzen im Luftbad gebildet wurden.

Kurz zusammengefaßt erlitt also das braune Thallioxyd beim 360 Stunden dauernden Erhitzen auf 65° im Luftbad folgende chemische Veränderung:

Fast die Hälfte des Thallioxyds blieb unverändert. Der übrige Teil wurde durch die Flammengase in ein Gemenge primären und normalen Thallosulfats verwandelt. Eine Bildung von Thallokarbonat trat nicht ein. Die quantitative Untersuchung zeigte, daß braunes Thallioxyd, das durch 360stündiges Erhitzen auf 65° im Trockenkasten teilweise zersetzt war, folgende Zusammensetzung besaß:

0.1577 g = 45.44 %	Tl_2O_3	
0.0719 g = 20.72 %	TlHSO_4	= 0.0229 g SO_4
0.1183 g = 34.09 %	Tl_2SO_4	= 0.0225 g SO_4
Summe: 0.3487 g	100.25 %	0.0454 g SO_4 = 13.09 % SO_4 .

Um nun ganz sicher zu gehen, wurde dieses Ergebnis noch in der Weise kontrolliert, daß in einer anderen Probe des erhitzten braunen Thallioxyds der Gehalt an Schwefelsäure durch Fällung als Baryumsulfat ermittelt wurde.

0.3263 g des 360 Stunden auf 65° erhitzten braunen Tl_2O_3 lieferten 0.1042 g BaSO_4 = 13.15 % SO_4 .

Dieser direkt bestimmte Gesamtgehalt an Schwefelsäure steht also in guter Übereinstimmung mit dem auf indirektem Wege gefundenen Wert und bestätigt so die obigen Resultate.

4. Untersuchung des 360 Stunden lang auf 65° erhitzten schwarzen Thallioxyds.

Das durch langdauerndes Erhitzen im Trockenkasten veränderte schwarze Oxyd wurde in derselben Art untersucht, wie es unter 3. beschrieben ist; nur kam hier für die quantitative Untersuchung eine größere Menge als beim braunen Oxyd zur Verwendung, weil ja das schwarze Oxyd, wie schon angegeben wurde, eine wesentlich geringere Gewichtszunahme bei dem Erhitzen auf 65° erfahren

hatte als das braune Oxyd. Es genügt also, die bei dieser quantitativen Untersuchung erhaltenen Resultate mitzuteilen.

0.9970 g des 360 Stunden auf 65° im Trockenkasten erhitzten schwarzen Thallioxyds enthielten:

0.8923 g = 89.49 % unverändert gebliebenes schwarzes Oxyd

0.0526 g = 5.27 % primäres Thallosulfat

0.0525 g = 5.27 % normales Thallosulfat

Summe: 0.9974 g = 100.03 %.

Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit dem beim braunen Oxyd erhaltenen zeigt, daß das schwarze Oxyd durch die Einwirkung der Flammengase qualitativ ebenso verändert wird wie das braune. In quantitativer Beziehung aber besteht ein großer Unterschied. Denn während das braune Oxyd fast zur Hälfte in ein Gemenge primären und sekundären Thallosulfats umgewandelt wird, geht beim schwarzen Thallioxyd nur rund $\frac{1}{10}$ der angewendeten Menge in Sulfat über. Das schwarze Thallioxyd ist eben auch in diesem Falle wieder bedeutend widerstandsfähiger.

II. Verhalten des braunen und schwarzen Thallioxyds bei langdauerndem Erhitzen auf 115° im gewöhnlichen Trockenschrank.

1. Versuchsanordnung.

1.700 g braunes und 1.956 g schwarzes Thallioxyd wurden $13 \times 36 = 468$ Stunden lang auf 115° ($\pm 5^\circ$) erhitzt. Im übrigen waren die Versuchsanordnung und Behandlung ebenso wie unter I.

2. Allgemeines Ergebnis.

Nach den ersten 30 Minuten zeigt das braune Oxyd natürlich wieder eine geringe, auf Wasserverlust beruhende Gewichtsabnahme. Darnach setzte auch hier wie unter I eine Gewichtszunahme ein, die zuerst wuchs, dann langsam fiel und nach 432stündigem Erhitzen ihr Ende erreichte. Denn das Gewicht blieb nun bei weiterem Erhitzen konstant. Die totale Gewichtszunahme betrug $0.1814 = 10.67\%$.

Das braune Thallioxyd war nach 432stündigem Erhitzen vollständig in eine schneeweiße Masse verwandelt, in der

selbst bei mikroskopischer Betrachtung nicht die geringsten Spuren unveränderten Oxyds mehr zu entdecken waren.

Das schwarze Oxyd zeigt auch hier wieder die analogen Erscheinungen, nur in abgeschwächtem Mafse, wie es seiner größeren Beständigkeit entspricht. Seine Gewichtsabnahme nach der ersten halben Stunde Erhitzens betrug $0.001\text{ g} = 0.05\%$. Die gesamte Gewichtszunahme erreichte hier nach 468stündigem Erhitzen $0.0700\text{ g} = 3.58\%$. Trotz der langen Erhitzungsdauer wurde also nur ein relativ kleiner Bruchteil des angewandten schwarzen Oxyds durch die Flammengase zersetzt. Dem entspricht auch das nach Beendigung des Versuches noch fast unveränderte Aussehen des Oxyds.

Die folgende Tabelle 2 gibt die bei diesem Versuch erhaltenen Zahlen, und das mit diesen Zahlen konstruierte Diagramm 2 veranschaulicht den Gang der Gewichtszunahme.

Tabelle 2.
Gewichtszunahme bei 115° im Trockenkasten.

Braunes Thallioxyd			Schwarzes Thallioxyd		
Dauer des Erhitzens in Stunden	Gewichtszunahme in g	Gewichtszunahme in %	Dauer des Erhitzens in Stunden	Gewichtszunahme in g	Gewichtszunahme in %
36	0.0132	0.78	36	0.0069	0.35
72	0.0276	1.62	72	0.0163	0.83
108	0.0453	2.66	108	0.0243	1.24
144	0.0645	3.79	144	0.0310	1.59
180	0.0875	5.15	180	0.0376	1.92
216	0.1070	6.30	216	0.0440	2.25
252	0.1254	7.38	252	0.0504	2.58
288	0.1432	8.42	288	0.0546	2.79
324	0.1603	9.43	324	0.0585	2.99
360	0.1710	10.06	360	0.0619	3.16
396	0.1792	10.54	396	0.0651	3.33
432	0.1814	10.67	432	0.0676	3.45
468	0.1814	10.67	468	0.0700	3.58

3. Untersuchung des 468 Stunden lang auf $115^{\circ} (\pm 5^{\circ})$ erhitzten braunen Thallioxyds.

Die qualitative Prüfung ergab folgendes. Die bei diesem Erhitzen aus dem braunen Oxyd entstandene weiße Substanz enthält gar kein unverändertes braunes Oxyd mehr. Sie löst sich

völlig in Wasser auf, schon bei Zimmertemperatur. Sie enthält einwertiges Thallium, Schwefelsäure und Spuren löslichen Thallisalzes (Thallisulfats). Karbonat ist auch hier nicht vorhanden.

Bei der quantitativen Untersuchung wurde zunächst der Gehalt des weissen Erhitzungsproduktes an Schwefelsäure ermittelt. 0.4440 g der weissen Substanz lieferten 0.2149 g $\text{BaSO}_4 = 19.89\% \text{ SO}_4$.

Gewichtszunahme des braunen (I) und schwarzen (II) Thallioxyds beim Erhitzen auf 115° im Trockenkasten.

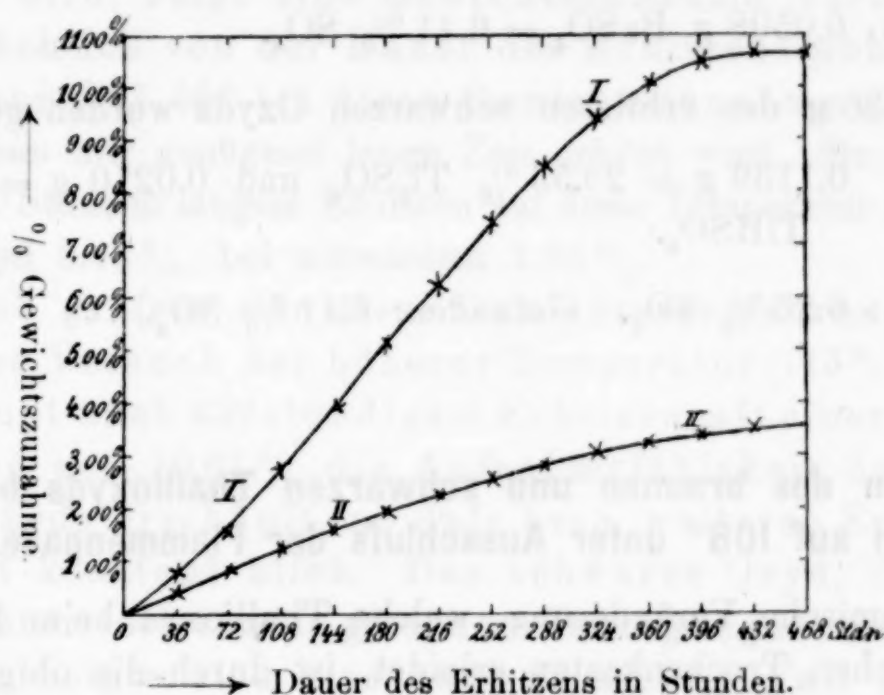


Fig. 2.

Die Bestimmung des Gehaltes an normalem und primärem Thallosulfat, die in analoger Weise durchgeführt wurde, wie unter I. 3. beschrieben ist, führte zu folgendem Ergebnis:

0.4745 g des weissen Erhitzungsproduktes enthalten:

0.4373 g = 92.16 % normales Thallosulfat (Tl_2SO_4)

und 0.0338 g = 7.12 % primäres Thallosulfat (TlHSO_4).

Die Richtigkeit dieses Resultates wird bestätigt durch die Übereinstimmung des berechneten und gefundenen Schwefelsäuregehaltes. Nach der Berechnung enthält nämlich dieses Gemenge normalen und primären Thallosulfats 0.0941 g = 19.84 % SO_4 . Und gefunden wurden oben 19.89 % SO_4 bei der direkten Schwefelsäurebestimmung in einer anderen Probe des weissen Erhitzungsproduktes.

4. Untersuchung des 468 Stunden lang auf $115^\circ (\pm 5^\circ)$ erhitzten schwarzen Thallioxyds.

Die qualitative Untersuchung zeigte das Vorhandensein von einwertigem Thallium und Schwefelsäure, daneben aber noch viel

unverändertes Oxyd. Thallialz war nicht nachzuweisen. Karbonat fehlte natürlich auch hier wieder in Übereinstimmung mit den Resultaten der vorhergehenden Versuche.

Bei der quantitativen Untersuchung wurde folgendes Ergebnis gewonnen:

0.3413 g des erhitzten schwarzen Oxyds enthielten:

0.2405 g = 70.47 % unverändertes schwarzes Oxyd

und lieferten: 0.0508 g BaSO_4 = 6.11 % SO_4 .

In 0.4836 g des erhitzten schwarzen Oxyds wurden gefunden:

0.1139 g = 23.55 % Tl_2SO_4 und 0.0270 g = 5.58 % TlHSO_4 .

Daraus Ber.: 6.26 % SO_4 . Gefunden: 6.11 % SO_4 .

III. Verhalten des braunen und schwarzen Thallioxyds beim Erhitzen auf 108° unter Ausschluss der Flammengase.

Die chemische Veränderung, welche Thallioxyd beim Erhitzen im gewöhnlichen Trockenkasten erleidet, ist durch die obigen Versuche nunmehr qualitativ und quantitativ aufgeklärt worden. Als Ursache dieser Veränderung wurde, was ja auch das wahrscheinlichste ist, die Einwirkung der Flammengase auf das Thallioxyd angenommen. Ist diese Annahme richtig, so darf Thallioxyd, das bis auf den Ausschluss der Flammengase denselben Bedingungen ausgesetzt wird, wie in den Versuchen I und II, die oben untersuchte Zersetzung nicht erleiden.

Um auch noch diese Frage zu entscheiden, wurden braunes und schwarzes Thallioxyd längere Zeit in einem Toluolbad erhitzt, bei dem das Eindringen von Verbrennungsgasen der Heizflamme in das Innere des Bades verhindert war. Das Resultat war folgendes:

1. 0.2611 g braunes Thallioxyd zeigten nach einstündigem Erhitzen einen geringen Gewichtsverlust von 0.0003 g = 0.11 % durch Wasserabgabe. Beim weiteren andauernden Erhitzen blieb aber dann das Gewicht des Oxyds vollständig konstant.

2. 1.1053 g schwarzes Thallioxyd verloren in der ersten Stunde des Erhitzens durch Wasserabgabe 0.0004 g = 0.04 % und blieben dann beim weiteren Erhitzen ebenfalls gewichtskonstant.

Damit ist also bewiesen, daß die Reduktion und Umwandlung in Sulfate, die Thallioxyd beim Erhitzen bis 115° im gewöhnlichen Trockenkasten erleidet, nur durch die Wirkung der Flammengase zustande kommt.

Zusammenfassung.

Thallioxyd, das in einem gewöhnlichen Trockenkasten erhitzt wird, zeigt eine Gewichtszunahme, deren Endwert hauptsächlich von der Dauer des Erhitzens abhängt.

Schon bei 65° ist diese Gewichtszunahme ganz erheblich, wenn nur genügend lange Zeit erhitzt wird. Sie betrug z. B. nach 360 Stunden langem Erhitzen auf diese Temperatur bei braunem Thallioxyd 8.43 %, bei schwarzem 1.94 %.

Noch größer war diese Gewichtsvermehrung in einem analogen Versuch bei höherer Temperatur (115°). Hier war überhaupt nach 432 stündigem Erhitzen mit einer Gewichtszunahme von 10.67 % die Aufnahmefähigkeit des braunen Thallioxyds erschöpft, so daß beim weiteren Erhitzen das Gewicht konstant blieb. Das schwarze Oxyd, dessen Gewicht unter vollständig gleichen Bedingungen nur um 3.58 % zunahm, zeigte sich also auch in diesem Fall wieder viel widerstandsfähiger, was in Übereinstimmung steht mit seinem bei anderen Versuchen¹ beobachteten Verhalten.

Diese Gewichtszunahme ist die Folge einer durch die Flammengase (des zur Heizung des Trockenschrankes dienenden Bunsenbrenners) bewirkten chemischen Veränderung des Thallioxyds, die in qualitativer und quantitativer Beziehung aufgeklärt wurde.

Das Thallioxyd wird nämlich durch die Einwirkung der in den Flammengasen enthaltenen schwefeligen- bzw. Schwefelsäure unter gleichzeitiger Reduktion in ein Gemenge normalen und primären Thallosulfats verwandelt. Nur in einem Falle, als nämlich braunes Thallioxyd durch 432 stündiges Erhitzen auf 115° vollständig in Sulfatgemisch verwandelt war, konnte eine ganz geringe Menge von Thallisulfat nachgewiesen werden. Eine Bildung von Karbonat, die nach WERTHER² die Hauptrolle

¹ Vergl. OTTO RABE, l. c.

² l. c.

und nach HEIBERG¹ immerhin noch eine Nebenrolle bei dieser Gewichtsvermehrung spielt, wurde niemals beobachtet.

Dafs Thallioxyd nur durch die Flammengase diese Zersetzung erleidet, wurde noch durch einen besonderen Versuch sichergestellt, bei dem braunes und schwarzes Thallioxyd unter Ausschluss der Flammengase 12 Stunden lang auf 108° erhitzt wurden. Ihr Gewicht blieb dabei konstant.

Daraus folgt natürlich auch, dafs die Gewichtszunahme, welche Thallioxyd bei dem Erhitzen in einem Trockenkasten erleidet, nicht nur von der Dauer des Erhitzens und der Temperatur abhängt, sondern auch noch von allen den anderen Faktoren (z. B. Konstruktion des betreffenden Trockenkastens, Flammengröße des Heizbrenners, Beschaffenheit des zur Heizung verwendeten Leuchtgases usw.), die von Einfluss sind auf die Art und Menge der auf das erhitzte Thallioxyd einwirkenden Flammengase.

¹ l. c.

München, Chem. Laboratorium des kgl. mineralogischen Institutes.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1906.

**Metallographische Mitteilung aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XXXIV.

**Natrium-Blei-, Natrium-Kadmium-, Natrium-Wismut- und
Natrium-Antimonlegierungen.**

Von

C. H. MATHEWSON.

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

Über Natriumlegierungen liegen bisher folgende ausführliche Arbeiten vor:

1. KURNAKOW, Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle¹, eine vergleichende Studie der Verbindungen zwischen Natrium und Quecksilber, Natrium und Blei, Natrium und Kadmium und Natrium und Wismut. 2. KURNAKOW, Über die Schmelztemperaturen der Natrium-Kaliumlegierungen². 3. KURNAKOW und PUSCHIN, Über die Legierungen des Thalliums³, in der die Schmelzkurve der Natrium-Thalliumlegierungen festgestellt ist und 4. SCHÜLLER, Zur Kenntnis der Natriumamalgame⁴. Diese Arbeit gibt ein vollständiges Zustandsdiagramm der Natrium-Quecksilberlegierungen.

Da KURNAKOW in seiner ersten Arbeit ausschließlich die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation bestimmt hat, und da man aus dem Verlauf der durch solche Bestimmungen festgestellten Schmelzkurve nicht mit Sicherheit alle vorhandenen Verbindungen auffinden und noch weniger die Zusammensetzungen derselben bestimmen kann, so habe ich die Untersuchung der Legierungen von

¹ Z. anorg. Chem. **23** (1900), 439.

² Z. anorg. Chem. **30** (1902), 109.

³ Z. anorg. Chem. **30** (1902), 86.

⁴ Z. anorg. Chem. **40** (1904), 3.

Natrium mit Blei, Kadmium und Wismut wiederholt und außerdem noch die nicht untersuchten Legierungen von Natrium mit Antimon untersucht.

Bei dieser Untersuchung habe ich die von G. TAMMANN gegebenen Regeln über thermische Analyse berücksichtigt.

Das Versuchsverfahren war für alle untersuchten Metallpaare wesentlich dasselbe und ist ausführlich früher bei der Beschreibung der Natrium-Zinnlegierungen¹ angegeben worden. Auf eventuelle kleine Änderungen, die bei den Untersuchungen der anderen Legierungen notwendig waren, ist an der betreffenden Stelle hingewiesen.

1. Natrium-Blei.

GAY LUSSAC und THENARD² haben eine Natrium-Bleilegierung von 20 Gewichtsproz. Na durch direktes Zusammenschmelzen der Metalle in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas erhalten.

Durch Einwirkung von Blei in Form von Feilspänen auf überschüssiges Natriumammonium und Entfernung des Natriumammoniums durch Abgießen und Waschen mit flüssigem Ammoniak erhielt JOANNIS³ eine Legierung von der Formel Na_2Pb , deren Zusammensetzung sich mit der Menge des Natriumammoniums nicht änderte, so lange dieses im Überschufs vorhanden war.

Nach G. TAMMANN⁴ ist Blei wenig löslich in Natrium, die maximale Menge, die sich in 100 g auflöst, betrug nur 1.25 gm, und verursachte eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.21° .

HEYCOCK und NEVILLE⁵ fanden eine Erniedrigung von 0.3° .

Dieselben Verfasser⁶ haben Natrium bis zu 0.0216 Gramm-Atom in 100 g Blei gelöst und die dieser Konzentration entsprechende Erniedrigung zu 5.04° gefunden. Um die Erniedrigung für 1 Gramm-Atom Natrium in 100 g Blei in Übereinstimmung mit der berechneten molekularen Erniedrigung zu bringen, muß man nach HEYCOCK

¹ *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 94.

² *Récherches physico-chimiques*, Paris 1811.

³ Sur quelques alliages bien définis de sodium. *Compt. rend.* **114** (1892), 585.

⁴ Zur Konstitution der Legierungen. *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 445.

⁵ Lowering of the freezing point of sodium by the addition of other metals. *Journ. Chem. Soc.* **55** (1889), 668.

⁶ The lowering of the freezing points of Cd, Bi and Pb when alloyed with other metals. *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

und NEVILLE annehmen, daß die gelösten Natriummoleküle teilweise 5- und teilweise 6atomig sind. Dieser Schluss ist aber nicht zulässig, da, wie wir später sehen werden, das Blei nicht als reines Blei, sondern in Form von Na-haltigen Mischkristallen sich ausscheidet.

GREEN¹ stellte Natrium - Bleilegierungen von den Konzentrationen 10, 19.5 und 31.7 Gewichtsproz. Na dar und bestimmte ihre Dichten in Anilin. Nach seinen Angaben waren die Dichten resp. 23.4, 24.6 und 41.1 % größer als die aus deren Zusammensetzung und den Dichten der Komponenten berechneten Werte, was auf die Bildung wenigstens einer Verbindung mit einem Na-Gehalt, der den Na-Gehalt der Verbindung Na_2Pb übersteigt, hinweist.

Die Schmelztemperaturen von Natrium - Bleilegierungen für 28 Konzentrationen sind von KURNAKOW² veröffentlicht worden. Die Schmelzkurve zeigt zwei Maxima, und der Verfasser konstatiert zwei Natrium-Bleiverbindungen, Na_2Pb und NaPb_3 .

Da im Intervalle 71—89 Atomproz. Na nur zwei Konzentrationen von KURNAKOW untersucht wurden und besonders mit Rücksicht auf die Beobachtungen von GREEN und den Umstand, daß Zinn, ein nahe verwandtes Element, eine Verbindung Na_4Sn gibt³, war es wünschenswert, eine ausführliche thermische Untersuchung der betreffenden Konzentrationen anzustellen.

Zur Untersuchung wurden je 20 g des Gemenges von reinem Natrium und reinem Blei angewandt. Die benutzten Schmelzröhren aus Jenenserglas wurden weder vom Blei noch vom Natrium merklich angegriffen.

Beim Zusammenschmelzen der Metalle fand beim Schmelzpunkt des Bleis eine plötzliche Temperaturerhöhung durch Entwicklung der Verbindungswärme statt. Diese betrug 100—200° bei den Schmelzen von 31.6—26.4 Gewichtsproz. Na. Durch diese plötzliche Temperatursteigerung sprangen hin und wieder die Glasröhren.

Tabelle 1, S. 174 enthält die thermischen Daten der 35 aufgenommenen Abkühlungskurven nebst den zugehörigen Konzentrationen.

¹ *Chem. News* 62, 314.

² l. c.

³ l. c.

Tabelle 1.

Nr.	Gew.-% Natrium (Abge- wogen)	Gewichts-% Natrium (wegen Oxydat. korrigiert)	Atom-% Natrium (wegen Oxydat. korrigiert)	Temp. der Knicke in °	Eutektische Kristallisation	
					Temp.	Zeit
1	Reines Natrium, Smp. 97.5°, Kristallisationszeit 360 Sek.					
2	62.5	61.0	93.4	293	97°	250
3	42.0	41.0	86.2	355	97	115
4	32.6	31.6	80.6	385		
5	30.9	30.0	79.4	Ausscheidung v. Na ₄ Pb bei 386° Kristallisationszeit 140 Sek.		
6	28.2	27.4	77.2	384	373	30
7	27.1	26.4	76.3	379	373	55
8	26.5	25.8	75.8		373	100
9	26.1	25.4	75.4	378	373	80
10	24.6	24.0	73.9	392	375	60
11	24.0	23.4	73.2	394	380	40
12	22.9	22.3	72.0	399	380	25
13	22.0	21.4	71.0	403		
14	20.0	19.5	68.5	404		
15	19.0	18.5	67.1	Ausscheidung v. Na ₂ Pb bei 405° Kristallisationszeit 100 Sek.		
16	18.4	17.9	66.2	404	322	10
17	16.5	16.7	63.2	386	326	60
18	14.6	14.2	59.7	351	327	90
19	13.9	13.6	58.5		329	130
20	12.6	12.3	55.7	343	329	60
21	11.3	11.0	52.6	362	329	25
22	10.0	9.8	49.4	Ausscheidung v. NaPb bei 367° Kristallisationszeit 110 Sek.		
23	8.7	8.5	45.5	359	298	35
24	7.5	7.3	41.4	343	302	80
25	6.8	6.6	38.8	317	300	120
26	6.3	6.2	37.3		301	140
27	5.5	5.4	33.9	308	299	55
28	5.3	5.2	33.0	310	300	45
29	4.6	4.6	30.1	318		
30	4.0	4.0	27.4	Ausscheidung v. Na ₃ Pb ₅ bei 319° Kristallisationszeit 140 Sek.		
31	3.6	3.6	25.0	318	307	30
32	3.3	3.3	23.4	317	307	50
33	2.7	2.7	21.1		307	115
34	1.8	1.8	14.4	312	307	40
35	Reines Blei, Smp. 326.9°, Kristallisationszeit 110 Sek.					

1. Findet man durch graphische Interpolation, daß das Maximum auf dem Kurvenaste ABC bei einer Konzentration von 80.0 Atomproz. Na zwischen den Grenzen 79.4 Atomproz. Na und 80.6 Atomproz. Na liegt.

2. Werden die Kristallisationszeiten bei der Temperatur 97° auf der eutektischen Horizontalen Aa , bei einer Konzentration von 80.2 Atomproz. Na Null.

Das Mittel aus diesen Konzentrationen beträgt 80.1 Atomproz. Na und stimmt mit dem Na-Gehalt 80.0 Atomproz., welchen die Formel Na_4Pb verlangt, hinreichend überein.

2. Na_2Pb .

Diese Verbindung, welche mit der Schmelze auf der Kurve CDE im Gleichgewicht ist, muß die Formel Na_2Pb haben, weil

1. durch Interpolation man das Maximum D auf dem Aste CDE bei einer Konzentration von 67.35 Atomproz. Na, zwischen den Grenzen 66.2 Atomproz. Na und 68.5 Atomproz. Na findet, und weil

2. die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei der Temperatur 329° auf der Horizontalen Ee bei 67.0 Atomproz. Na Null wird.

Das Mittel aus jenen Konzentrationen ist 67.2 Atomproz. Na. Die Formel Na_2Pb fordert einen Na-Gehalt von 66.66 Atomproz.

3. NaPb .

Diese Verbindung, welche mit der Schmelze auf der Kurve EFG im Gleichgewicht ist, muß aus folgenden Gründen die Formel NaPb besitzen.

1. Das Maximum des Kurvenastes EFG liegt bei 49.4 Atomproz. Na zwischen den Konzentrationen 45.5 Atomproz. Na und 52.6 Atomproz. Na.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 329° auf der Horizontalen Ee wird bei 50.2 Null.

3. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 301° auf der Horizontalen Gg wird bei 49.2 Null.

Das Mittel aus diesen Konzentrationen beträgt 49.6 Atomproz. Na. Dieser Wert stimmt mit der für die Verbindung NaPb berechneten Konzentration von 50.0 Atomproz. Na befriedigend überein.

4. Na_2Pb_5 .

Die Verbindung, welche mit der Schmelze auf der Kurve GLH im Gleichgewicht ist, besitzt aus folgenden Gründen die Formel Na_2Pb_5 .

1. Das Maximum auf dem Kurvenaste GLH liegt bei 27.6 Atomproz. Na, zwischen den Grenzen 25.0 Atomproz. Na und 30.1 Atomproz. Na.

2. Die Kristallisationszeit bei der Temperatur 301° auf der eutektischen Horizontalen Gg verschwindet bei 29.5 Atomproz. Na.

3. Die Kristallisationszeit bei der Temperatur 307° auf der eutektischen Horizontalen Hh verschwindet bei 27.5 Atomproz. Na.

Als Mittel dieser Konzentrationen ergibt sich 28.2 Atomproz. Na in guter Übereinstimmung mit dem aus der Formel Na_2Pb_5 berechneten Wert von 28.57 Atomproz. Na.

Tabellen 2 und 3 geben einen Überblick über die Zusammensetzungen und Schmelzpunkte der Verbindungen und eutektischen Konglomerate.

Tabelle 2.

Natrium, Blei und deren Verbindungen.

	Formeln	Schmelzpunkte in $^\circ$	Natriumgehalt (korrigiert)		Natriumgehalt(berechn. aus den Formeln)	
			Gewichts-%	Atom-%	Gewichts-%	Atom-%
A	Na	97.5				
B	Na_4Pb	386	30.0	79.4	30.8	80.0
D	Na_2Pb	405	18.5	67.1	18.2	66.7
F	NaPb	367	9.8	49.4	10.0	50.0
L	Na_2Pb_5	319	4.0	27.4	4.3	28.6
J	Pb	326.9				

Tabelle 3.

Eutektische Konglomerate.

	Bestandteile	Schmelzpunkte in $^\circ$	Natriumgehalt (korrigiert)	
			Gewichts-%	Atom-%
C	$\text{Na}_4\text{Pb} + \text{Na}_2\text{Pb}$	373	25.8	75.8
E	$\text{Na}_2\text{Pb} + \text{NaPb}$	329	13.6	58.5
G	$\text{NaPb} + \text{Na}_2\text{Pb}_5$	301	6.2	37.3
H	$\text{Na}_2\text{Pb}_5 + \text{Pb}$	307	2.7	21.1

Da der Unterschied im Na-Gehalt der Legierungen von den Zusammensetzungen, die den Formeln Na_2Pb_5 und NaPb_3 entsprechen, ein sehr kleiner ist (4.3 Gewichtsproz. Na — 3.6 Gewichtsproz. Na) wäre es zweifelhaft, obwohl die Konzentrationen durch Analyse kontrolliert wurden, ob die Formel Na_2Pb_5 die richtige wäre. Um eine weitere Kontrolle auszuführen, habe ich die Versuche mit Konzentrationen Nr. 30 und 31 (Tab. 1, S. 174), die ungefähr diesen Formeln entsprechen, unter Anwendung von Vaselineöl als Schutz gegen Oxydation wiederholt. Als Resultat ergab sich, daß die Schmelze von der Zusammensetzung 3.6 Gewichtsproz. Na (NaPb_3) einen deutlichen Knick unter der Temperatur der primären Ausscheidung (bei 307°) zeigte, während die Schmelze von der Zusammensetzung 4.0 Gewichtsproz. Natrium (Na_2Pb_5) sich wie ein einheitlicher Stoff verhielt. Damit ist die Existenz der Verbindung Na_2Pb_5 erwiesen.

Die meisten der Beobachtungen von KURNAKOW habe ich in das Diagramm (S. 175) eingetragen und mit dem Zeichen \odot kenntlich gemacht. Die Kurve $ABKGLHJ$ ist die von KURNAKOW gefundene Schmelzkurve.

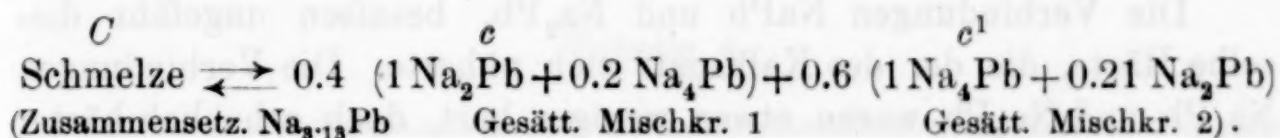
Ich möchte auf die Tatsache hinweisen, daß die von KURNAKOW und mir bestimmten Temperaturen des Beginnes der Kristallisation gut übereinstimmen, und doch sind die Endresultate so sehr verschieden. Während auf Grund der alten von KURNAKOW angewandten Methode derselbe zum Resultat gelangte, daß nur zwei Verbindungen, Na_2Pb und NaPb_3 , existieren, ergibt sich auf Grund der von mir benutzten Methode, daß Natrium und Blei die vier Verbindungen Na_4Pb , Na_2Pb , NaPb und Na_2Pb_5 miteinander eingehen.

Verbindet man mit KURNAKOW die von ihm bestimmten Punkte m , D , n und K durch einen Kurvenzug, so macht man die Voraussetzung, daß zu Beginn der Kristallisation in jenen vier Punkten dieselbe Kristallart sich abscheidet. Beschränkt man sich nun mit KURNAKOW auf die Bestimmung dieser Temperaturen, so ist man jeder Kontrolle über die Berechtigung dieser Annahme beraubt. Es ist eben erheblich sicherer und praktischer, auch auf die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation zu achten, als die Koordinaten der Schmelzkurve mit möglichster Sorgfalt festzustellen.

Eine besondere Eigentümlichkeit des Natrium-Blei-Zustandsdiagrammes ist seine Einfachheit; jeder Verbindung entspricht ein Maximum auf der Schmelzkurve und keine der vier Verbindungen

zeigt im untersuchten Temperaturintervalle (von der Temperatur der primären Ausscheidung bis auf 150°) eine Umwandlung, die man unter Verwendung von 20 gm Legierung thermisch auffinden konnte.

Zwei von den Verbindungen, Na_2Pb und Na_4Pb bilden miteinander Mischkristalle. Die Konzentration der gesättigten Mischkristalle von Na_2Pb in Na_4Pb liegt bei c und beträgt ungefähr 78.5 Atomproz. Na, die von Na_4Pb in Na_2Pb , bei c^1 und beträgt 70.0 Atomproz. Na. Bei der Temperatur der Horizontalen cCc^1 zerfällt die Schmelze C nach folgender Gleichung in zwei gesättigte Mischkristalle:



Die Zeitdauer auf den Horizontalen hHh^1 erstreckt sich nicht bis zum reinen Blei, sondern bis zu der Konzentration von 4.1 Atomproz. Na. Folglich ist die Existenz einer Reihe von bleireichen Mischkristallen anzunehmen, deren Sättigungskonzentration 4.1 Atomproz. Na beträgt.

Die Oxydationsgeschwindigkeit der Natrium-Bleilegierungen wächst mit steigendem Na-Gehalt schnell und übertrifft von 50 Atomproz. Na an die des reinen Natriums. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, Schliffe der Legierungen herzustellen, ich mußte mich also auf eine Untersuchung der Bruchflächen beschränken. Zu diesem Zwecke wurde die zu untersuchende Legierung unter Vaselineöl in mehrere Stücke gebrochen und die Bruchflächen derselben bei schwacher Vergrößerung untersucht.

Der Regulus mit 80 Atomproz. Na, der aus Kristallen der Verbindung Na_4Pb besteht, kann schon mit den Fingern zerdrückt werden. Seine Bruchfläche war hellgrau und besaß eine feinkristallinische Struktur. Mit steigendem Na-Gehalt nimmt die Sprödigkeit der Reguli schnell ab, so daß man von einem Regulus mit 86 Atomproz. Na leicht Späne abschneiden kann. Außerdem tritt in den Na-reichen Legierungen Saigerung ein, wodurch man die Kristalle der Verbindungen Na_4Pb in dem unteren Teile der Reguli findet.

Die Verbindung Na_2Pb ist von hellblauer Farbe, sehr spröde und überzieht sich an feuchter Luft ein wenig langsamer als die Verbindung Na_4Pb mit einer feuchten, braunschwarzen Schicht. Die

Gegenwart dieser Verbindung erkennt man leicht auf den Bruchflächen aller Reguli von 75—60 Atomproz. Na, indem sich die blauen Kristalle gut von den grauen Eutektika abheben. Außerdem erkannte man deutlich, daß die Reguli von 70—66 Atomproz. Na nur aus blaugefärbten Kristallen bestanden; ein Eutektikum zwischen denselben war nicht zu erkennen. Diese Beobachtung bestätigt die Existenz der Reihe von Mischkristallen zwischen 70 und 66 Atomproz. Na. Auf den Bruchflächen der Reguli mit höherem Bleigehalt (höher als 40 Atomproz. Pb) konnten die verschiedenen Strukturelemente nicht mehr voneinander unterschieden werden.

Die Verbindungen NaPb und Na_2Pb_5 besaßen ungefähr dieselbe Härte, die der des Kalkspats sich näherte. Die Verbindungen Na_4Pb und Na_2Pb waren etwas weniger hart, doch erheblich härter als Gips.

2. Natrium-Kadmium.

Den ersten Beitrag zur Literatur über Natrium-Kadmiumlegierungen lieferte SONNENSCHN¹, der einen silberweißen kristallinen Regulus präparierte, indem er Natrium zu geschmolzenem Kadmium im Atomverhältnis 1:1 hinzufügte. Die Kristalle waren nach seinen Angaben kleine Oktaeder mit Würfel- und Dodekaederflächen.

Nach TAMMANN² und HEYCOCK und NEVILLE³ löst Natrium bei seinem Schmelzpunkte etwas weniger als 4% Kadmium, wodurch eine Gefrierpunktserniedrigung von ungefähr 2° hervorgebracht wird. Die Erniedrigung für 1 Gramm-Atom Kadmium in 100 g Natrium würde auf die Formel Cd_4 für das in Na gelöste Kadmium hinweisen, wenn das Natrium sich ohne Kadmiumgehalt aus der Lösung abscheidet.

Die von HEYCOCK und NEVILLE⁴ zu 5.69° gefundene Erniedrigung für 0.01575 g Na in 300 g Cd weist auf einatomige Na-Moleküle in geschmolzenem Kadmium hin.

KURNAKOW⁵ hat einwandfrei das Vorhandensein einer Na-Cd-Verbindung von der Formel NaCd_2 nachgewiesen. Diese Verbindung

¹ Über einige kristallisierte Legierungen. *Journ. prakt. Chem.* **67** (1856), 163.

² l. c.

³ l. c.

⁴ l. c.

⁵ l. c.

entspricht dem höchsten Maximum der von ihm bestimmten Schmelzkurve, die ich in Fig. 2 (S. 182) durch eine punktierte Linie (*Amn D E F s H*) wiedergegeben habe, welche die von ihm gefundenen (und von mir durch umkreiste Punkte, \odot , bezeichneten) Temperaturen des Beginnes der Kristallisation verbindet. Diese Verbindung wurde von dem genannten Verfasser in reinem Zustande erhalten und zwar durch Behandlung einer Na-reichen Schmelze mit Alkohol, die das überschüssige Natrium entfernte. Eine Analyse der so erhaltenen Kristalle ergab eine gute Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

Tabelle 4.

Nr.	Gew.- ^o / _o Natrium (Ab- gewogen)	Gewichts- ^o / _o Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Atom- ^o / _o Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Temp. der Knicke in ^o	Haltepunkte		Haltepunkte	
					Temp. in ^o	Zeit	Temp. in ^o	Zeit
1	Reines Natrium, Smp. 97.5°, Kristallisationszeit 450 Sek.							
2	55.0	53.7	85.0	288	—	—	95	360
3	39.0	38.1	75.0	318	—	—	95	290
4	33.6	32.4	70.0	—	329	10	94	240
5	28.9	28.0	65.5	—	329	30	—	—
6	25.8	25.1	62.0	—	331	50	95	210
7	20.6	20.0	55.0	342	332	40	94	160
8	17.5	17.0	50.0	354	332	25	—	—
9	13.6	13.4	43.0	370	330	10	95	80
10	10.5	10.3	36.0	382	—	—	95	20
11	9.5	9.3	33.3	—	Ausscheid. v. NaCd ₂ bei 385° Kristallisationszeit 190 Sek. Eutektikum			
12	8.3	8.1	30.0	383	338	25	—	—
13	7.2	7.0	27.0	378	339	60	—	—
14	6.1	6.0	24.0	366	346	100	—	—
15	5.2	5.2	21.0	—	346	190	—	—
16	4.9	4.9	20.0	350	346	100	—	—
17	4.0	4.0	17.0	358	346	20	—	—
18	3.8	3.8	16.2	—	Ausscheid. v. NaCd ₅ bei 360° Kristallisationszeit 180 Sek.			
19	3.4	3.4	14.2	355	—	—	285	30
20	3.0	3.0	13.0	352	—	—	285	50
21	1.6	1.6	7.5	307	—	—	285	140
22	1.7	1.1	5.0	296	—	—	286	170
23	Reines Kadmium, Smp. 322°, Kristallisationszeit 180 Sek.							

Ferner fand KURNAKOW noch ein zweites Maximum bei etwa 17 Atomproz. Na, und zwischen 50 und 80 Atomproz. Na einen

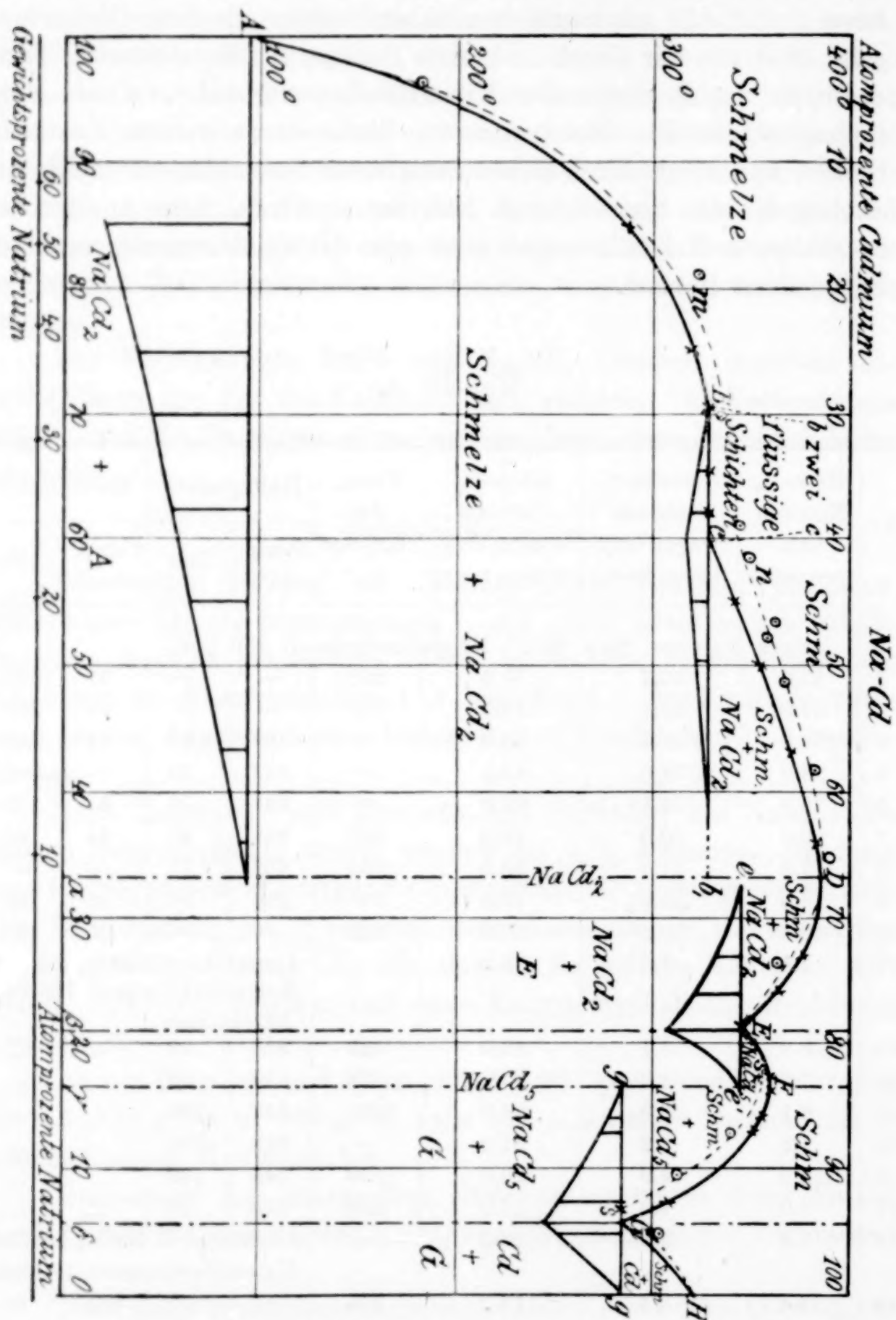


Fig. 2.

ganz eigentümlichen Verlauf der Schmelzkurve. Gerade dieser letzte Befund KURNAKOWS veranlaßte mich, ein vollständiges Zustandsdiagramm der Natrium-Kadmiumlegierungen auszuarbeiten.

Die Herstellung der Schmelzen erfolgte wie bei den Natrium-Zinnlegierungen¹ durch direktes Zusammenschmelzen der reinen Metalle (stets 20 g Gesamtgewicht) in Schmelzröhren aus Jenenser-glas im Wasserstoffstrom.

Beim Zusammenschmelzen der Metalle wurde bei einer in der Nähe des Kadmiumschmelzpunktes liegenden Temperatur durch Entwicklung der Verbindungswärme eine plötzliche Temperaturerhöhung beobachtet, dieselbe erreichte bei den Schmelzen mit 17.5—7.2 Gewichtsproz. Na den höchsten Betrag von 50—60°.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 4 (S. 181) zusammengestellt.

Das Diagramm (Fig. 2) stellt die Angaben der Tabelle 4 graphisch dar.

Ermittlung der Zusammensetzungen der zwei Na-Cd-Verbindungen

1. NaCd_2 .

1. Durch graphische Interpolation wurde das Maximum bei 33.0 Atomproz. Na zwischen den Grenzen 36.0 Atomproz. Na und 30.0 Atomproz. Na gefunden. Die Legierung von dieser Konzentration hat die Abkühlungskurve eines reinen Stoffes. Der Haltepunkt derselben liegt höher als die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation bei den benachbarten Legierungen mit 36.0 bzw. 30.0 Atomproz. Na.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 95° wird im Punkt *a* bei 33.5 Atomproz. Na gleich Null.

3. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation auf der Horizontalen *Ee* hat ihren Nullpunkt bei 32.7 Atomproz. Na.

Die Zeitdauer der Kristallisation bei 330° (*BCb*)¹ wurde zur Bestimmung des Gehaltes der Verbindung nicht herangezogen, weil dieselbe im Vergleich zu den übrigen so geringe Werte hat.

Der Mittelwert aus diesen Bestimmungen beträgt 33.06 Atomproz. Na, was mit dem berechneten Wert für die Verbindung NaCd_2 von 33.33 Atomproz. Na genügend übereinstimmt.

2. NaCd_5 .

1. Das Maximum des Kurvenastes *EFG* liegt bei 16.6 Atomproz. Na, zwischen den Grenzen 17.0 Atomproz. Na und 16.2 Atomproz. Na.

¹ l. c.

2. Die Kristallisationsdauer auf der eutektischen Horizontalen $e^1 E$ verschwindet im Punkte e^1 bei der Konzentration von 16.3 Atomproz. Na.

3. Die Kristallisationszeiten auf der eutektischen Horizontalen Gg werden Null bei 16.3 Atomproz. Na.

Das Mittel aus diesen drei Konzentrationen ergibt 16.4 Atomproz. Na, also eine Differenz von nur 0.2 Atomproz. Na mit dem der Formel NaCd_5 entsprechenden Gehalt von 16.66 Atomproz. Na.

Der von mir ermittelte Verlauf der Schmelzkurve ($ABCDEFGH$) (Fig. 2) der NaCd -Legierungen differiert nicht wesentlich von dem von KURNAKOW ($AmnDEFSH$) bestimmten. Den eutektischen Punkt G habe ich bei etwas geringerem Cd-Gehalt gefunden (vergl. Fig. 2, G und S). Die Zusammensetzung der Eutektika ergibt sich aus der Tabelle 6.

Tabelle 5.
Natrium, Kadmium und deren Verbindungen.

	Formeln	Schmelzpunkte in °	Natriumgehalt (nach Abwägung)		Natriumgehalt (korr. n. Analyse)		Natriumgehalt (ber. a. d. Formeln)	
			Gew.-%	At.-%	Gew.-%	At.-%	Gew.-%	At.-%
A	Na	97.5						
D	NaCd_2	385	9.5	33.8	9.3	33.3	9.30	33.33
F	NaCd_5	360	3.8	16.2	3.8	16.2	3.94	16.66
H	Cd	322						

Tabelle 6.
Eutektische Konglomerate.

	Bestandteile	Schmelzpunkte in °	Natriumgehalt (nach Abwägung)		Natriumgehalt (korr. n. d. Analyse)	
			Gew.-%	Atom-%	Gew.-%	Atom-%
A	Na + NaCd_2	95	Nach TAMMANN ¹		96.1	99.2
E	NaCd_2 + NaCd_5	346	5.2	2.0	5.2	21.0
G ²	NaCd_5 + Cd	285			1.2	5.6

¹ l. c.

² Interpoliert.

Die von KURNAKOW angegebenen Temperaturen oberhalb 320° habe ich auf den von HOLBORN und DAY ermittelten Schmelzpunkt von Zn, 419°, reduziert, da KURNAKOW diesen Fixpunkt bei 433°

angenommen hatte. Nach dieser Reduktion ergibt sich, daß der von KURNAKOW gefundene Schmelzpunkt der Verbindung NaCd_2 bei 386° liegt, während ich denselben bei 385° fand. Den Schmelzpunkt der Verbindung NaCd_5 fand ich bei 360° , also um 7° höher als KURNAKOW.

Der Schmelzpunkt des Kadmiums wird durch Zusatz von Natrium in maximo um 37° , bis zum Punkt *G*, erniedrigt; der Schmelzpunkt des Natriums durch Zusatz von Kadmium um $2\text{--}3^\circ$. Die mit dem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessene Erniedrigung unterscheidet sich nicht bedeutend von der von TAMMANN und HEYCOCK und NEVILLE¹ gemessenen.

Die Schmelzkurve zwischen dem Na-reichen Eutektikum (*A*) und der Verbindung NaCd_2 (*D*) besteht aus drei Teilen: dem Kurvenstück *AB*, der Horizontalen *BC* und dem wenig gekrümmten Kurvenstück *CD*. Bei der Gruppe der Legierungen im Konzentrationsgebiete *B—D* wurde auf den Abkühlungskurven ein Haltepunkt bei 33.0° , der Temperatur der Horizontalen *Bcb*, beobachtet. Diese Legierungen kristallisieren erst vollständig, wenn die Temperatur bis auf 95° unter die Horizontale *Aa* gesunken war.

Wir haben es hier mit der begrenzten Mischbarkeit der Schmelzen einer der Verbindungen (NaCd_2) und der einen Komponente (Na) zu tun. Ein Beispiel für diesen Fall scheint bisher nicht bekannt zu sein. Bei der Behandlung dieses Falles hat man so zu verfahren wie beim analogen Fall, in dem die Schmelzen der beiden Komponenten miteinander nur teilweise mischbar sind.²

Die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schmelzen, welche bei 330° miteinander im Gleichgewicht sind, ist also auf folgende Weise zu ermitteln:

Im Punkte *B*, entsprechend der Zusammensetzung der einen Schicht, wird die Zeitdauer des Haltepunktes bei 330° Null und beim Punkt *C* erreicht dieselbe ihr Maximum. Ferner sind die Punkte *B* und *C* noch als Schnittpunkte der Horizontalen *BC* mit den Kurven *AB* und *CD* bestimmt.

Die Zusammensetzung der gesättigten Lösung *C* bei 330° ergibt sich also:

1. Als Schnittpunkt der Kurve *DC* mit der Horizontalen *BCb*¹ bei 59.8 Atomproz. Na.

¹ l. c.

² G. TAMMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse III. Fig. 3, S. 294, Z. anorg. Chem. 47 (1905).

2. Als Punkt, dem die maximale Zeitdauer der Kristallisation bei 330° entspricht, zu 60.2 Atomproz. Na; im Mittel also zu 60.0 Atomproz. Na.

Die Konzentration der leichteren Schicht *B* ergibt sich aus dem Schnittpunkte der Horizontalen *BCb*¹ und der Kurve *AB* zu 69.5 Atomproz. Na und als Punkt, bei dem die Zeitdauer des Haltepunktes bei 330° Null wird zu 70.5 Atomproz. Na, im Mittel also zu 70.0 Atomproz. Na.

Um die Resultate der thermischen Analyse zu prüfen, wurde eine Schmelze von der gesamten Zusammensetzung 29 Gewichtsproz. Na hergestellt und nach gründlichem Umrühren derselben bei $330\text{--}340^{\circ}$ sich selbst überlassen, damit die Trennung der Schichten eintreten konnte. Nach einer Viertelstunde wurde mit Glaspipetten ein Teil vom Boden und von der Oberfläche der flüssigen Schmelze genommen und analysiert.

Die Resultate dieser Analyse sind mit denen der thermischen Analyse zusammengestellt:

	Analyse	
	nach direkter	nach thermischer
Obere Schicht	70.6 Atomproz. Na	70.0 Atomproz. Na
Untere Schicht	61.6 „ „	60.0 „ „

Die punktierten Linien *Bb* und *Cc* Fig. 2, deuten den Verlauf der Kurven gegenseitiger Löslichkeit der Schmelzen von Na und NaCd_2 an.

Da die Farben der beiden Verbindungen NaCd_2 und NaCd_6 und die ihrer Komponenten Natrium und Blei sich nicht merklich voneinander unterscheiden, so war bei schwacher Vergrößerung der Bruchflächen (unter Vaselineöl zum Schutze gegen Oxydation betrachtet) eine deutliche Unterscheidung der verschiedenen Strukturelemente nicht möglich. Die Verbindung NaCd_2 mit 33.3 Atomproz. Na stellt einen glänzenden, spröden Regulus von etwas muscheligem Bruch dar. Die Reguli, deren Zusammensetzung der der Verbindung NaCd_6 und der des Eutektikums *E* entspricht, waren etwas zäher und von etwas feinerer Struktur als der Regulus NaCd_2 und voneinander nicht zu unterscheiden. Der Regulus mit 5.0 Atomproz. Na war noch spröde und besaß einen feinkörnigen Bruch.

Sämtliche Reguli, die nach dem Schmelzdiagramm aus den zwei Strukturelementen NaCd_2 und dem Eutektikum *A* mit 96.1 Ge-

wichtsproz. Na bestehen, konnten mit dem Messer geschnitten werden und bestanden offenbar aus zwei Stoffen, die von sehr verschiedener Härte waren. Ätzte man einige Sekunden lang eine dieser Schnittflächen mit absolutem Alkohol, so konnte man deutlich kleine Kristalle von NaCd_2 im Relief sehen. Der Regulus mit 50.0 Atomproz. Na enthielt wenig Eutektikum, der mit 62.0 Atomproz. Na etwa gleiche Mengen Eutektikum und Verbindung NaCd_2 und in dem mit 85.0 Atomproz. Na war nur wenig von der Verbindung NaCd_2 sichtbar.

Die Verbindungen NaCd_2 und NaCd_5 sind härter als die härteste Komponente Cd. Von diesen besitzt die kadmiumreichste, NaCd_5 , ungefähr die Härte von Kalkspat, während die natriumreichste, NaCd_2 , etwas härter ist.

Weder NaCd_2 noch NaCd_5 werden vom absoluten Alkohol angegriffen, wohl aber von feuchter Luft, in der sich die Verbindung NaCd_2 viel schneller mit einer grauen Oxydschicht bedeckt als die Verbindung NaCd_5 .

3. Natrium-Wismut.

Die Natrium-Wismutlegierungen sind bisher nicht eingehend untersucht worden. KURNAKOW¹ bestimmte nur die Temperatur des Beginnes der Kristallisation für acht Schmelzen verschiedener Konzentration.

JOANNIS² und LEBEAU³ haben auf chemischem Wege eine blauschwarze Verbindung von der Zusammensetzung Na_3Bi isoliert.

Nach HEYCOCK und NEVILLE⁴ stimmt die Gefrierpunktserniedrigung für 1 g-Atom Natrium in 100 g Wismut mit der berechneten molekularen Erniedrigung überein, wenn man annimmt, daß das Natrium in Wismut als Atom gelöst ist.

Zur Ausarbeitung eines vollständigen Zustandsdiagrammes der Natrium-Wismutlegierungen wurden Präparate verwandt, welche keine nachweisbaren Beimengungen enthielten.

Ein direktes Zusammenschmelzen der Metalle in Schmelzröhren aus Jenenserglas war unpraktisch wegen der starken Temperatursteigerung bei der Mischung der Metalle. Es wurden deshalb

¹ l. c.

² Analog dem Verhalten bei der Darstellung der Verbindung Na_3Pb , l. c. S. 2.

³ Sur un procédé de préparation des arseniures, des antimoniures alcalines et de quelques alliages des métaux alcalins. *Compt. rend.* **130** (1900), 502.

⁴ l. c.

Wismutstückchen (etwa $\frac{1}{2}$ ccm) nach und nach in das geschmolzene Natrium gebracht. Schon bei der Schmelztemperatur des Natriums trat die Reaktion ein. Schließlich wurde die Legierung mit 74.5 Atomproz. Natrium in einer Schmelzröhre aus weichem Eisen hergestellt.

Das Gesamtgewicht beider Metalle betrug stets 20 g.

Die Abkühlungskurven der Legierungen mit 0—75 Atomproz. Natrium und die mit 75—100 Atomproz. Natrium wurden bis 200° bzw. 90° verfolgt.

In der Tabelle 7 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Temperaturen der Knicke und Haltepunkte, bezogen auf die Skala des Luftthermometers, und die entsprechenden Konzentrationen, welche auf Grund der Analyse von zwei Legierungen mit 31.2 abgew. Gewichtsproz. Na bzw. 10.3 abgew. Gewichtsproz. Na korrigiert wurden, zusammengestellt.

Tabelle 7.

Nr.	Gew.- ^o / _o Natrium (Ab- gewogen)	Gewichts- ^o / _o Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Atom- ^o / _o Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Temp. der Knicke in °	Eutektische Kristallisation			
					Temp. in °	Zeit	Temp. in °	Zeit
1	Reines Natrium, Smp. 97.5 °, Kristallisationszeit 450 Sek.							
2	50.3	48.0	89.3	700	Eutekt. 97	Eutekt. 260	—	—
3	31.2	29.7	79.3	755	97	75	—	—
4	25.4	24.4	74.5	—	Ausscheid. v. Na ₃ Bi bei 775° Kristallisationszeit 50 Sek.			
5	27.0	20.1	69.5	750	—	—	NaBi 447	NaBi 35
6	14.5	13.8	59.2	675	—	—	442	95
7	11.9	11.3	53.6	—	—	—	443	130
8	11.1	10.6	51.7	555	—	—	446	150
9	10.3	9.8	49.5	507	Ausscheid. v. NaBi bei 445° Kristallisationszeit 165 Sek.			
10	9.9	9.5	48.7	495	Eutekt. 210	Eutekt. 25	445	130
11	9.3	8.9	46.9	446	215	50	446	50
12	8.3	7.9	43.7	430	218	85	—	—
13	5.6	5.3	33.6	370	218	175	—	—
14	3.1	3.0	21.8	—	218	290	—	—
15	1.2	1.2	9.9	248	218	130	—	—
16	Reines Wismut, Smp. 273 °, Kristallisationszeit 225 Sek.							

Die Kurve der primären Kristallisation $ABCDE$ zeigt ein Maximum bei 775° (B), welches der schon bekannten Verbindung

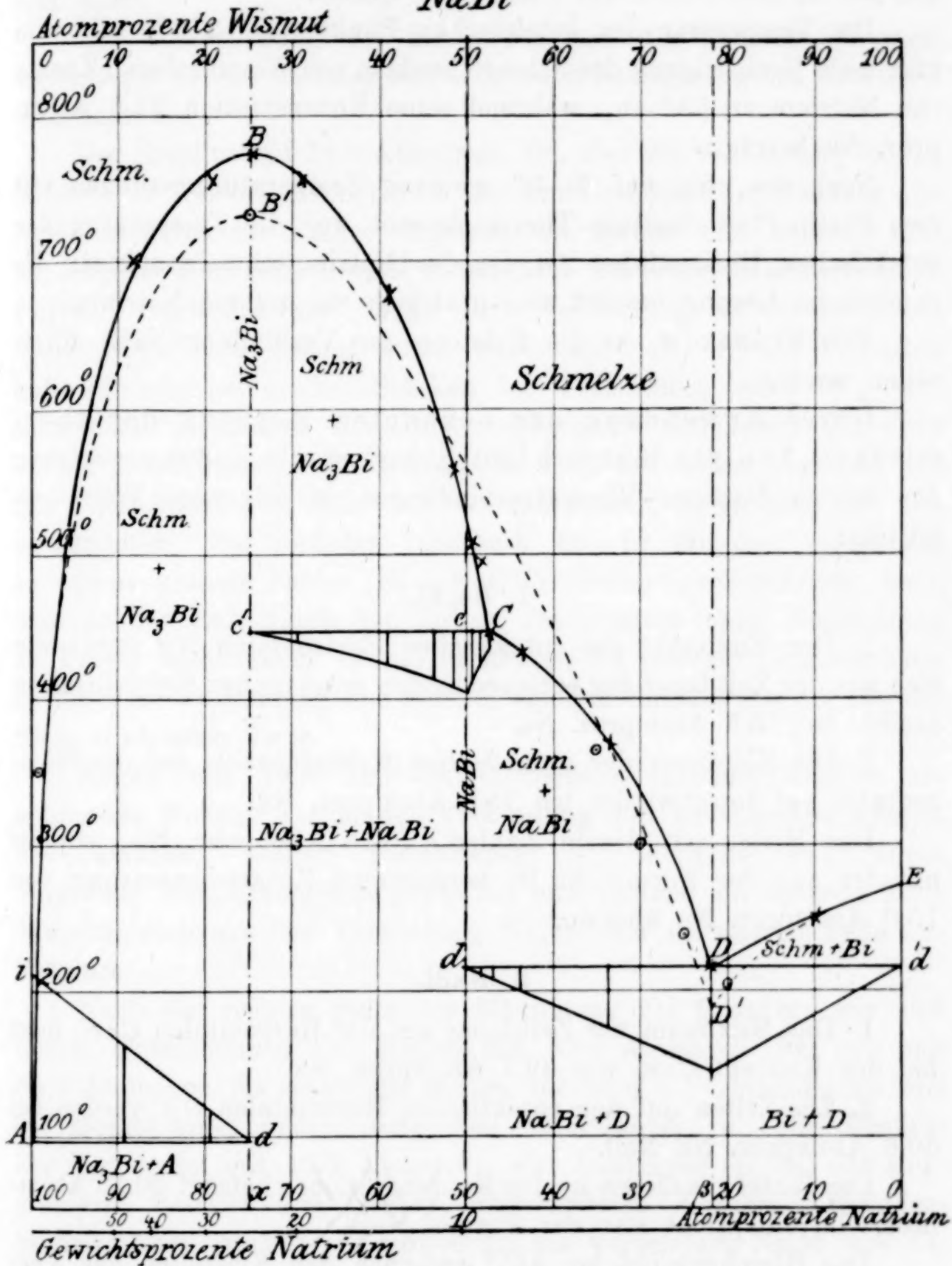
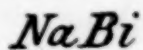


Fig. 3.

Na_3Bi entspricht, und Knickpunkte bei den Temperaturen 445° (C) bzw. 218° (D).

Der Verlauf der Kurve bei C weist auf die Existenz einer

chemischen Verbindung hin, die Na-reicher als die Schmelze bei C ist und die sich bei 445° in die Kristalle Na_3Bi und eine Schmelze von der Konzentration des Punktes C spaltet.

Die Temperatur des eutektischen Punktes D , 218° , gibt die maximale Erniedrigung des Schmelzpunktes von Wismut durch Zusatz von Natrium zu 55° an, während seine Konzentration 21.8 Atomproz. Na beträgt.

Nach den, bis auf $2-3^{\circ}$ genauen Temperaturmessungen mit dem Platin-Platinrhodium-Thermoelement war die Temperatur der eutektischen Horizontalen Aa die des Natriumschmelzpunktes; die eutektische Lösung besteht also praktisch aus reinem Natrium.

Von KURNAKOW ist die Existenz der Verbindung NaBi übersehen worden.

Durch Anwendung der bekannten Methode der thermischen Analyse läßt sich mit Sicherheit die Zusammensetzung der beiden Natrium-Wismutverbindungen in folgender Weise ermitteln:

1. Na_3Bi .

1. Der Endpunkt der eutektischen Horizontalen Aa liegt, wie sich aus der Zeitdauer der entsprechenden eutektischen Kristallisation ergibt, bei 75.3 Atomproz. Na.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation auf der Horizontalen cc^1 verschwindet bei 75.0 Atomproz. Na.

Das Mittel aus diesen Zahlen, 75.15 Atomproz. Na, stimmt mit der aus der Formel Na_3Bi berechneten Zusammensetzung von 75.0 Atomproz. Na überein.

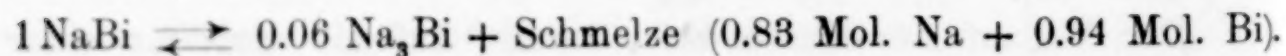
2. NaBi .

1. Das Maximum der Zeitdauer auf der Horizontalen Ccc^1 liegt bei der Konzentration von 49.7 Atomproz. Na.

2. Die Zeiten auf der eutektischen Horizontalen Dd werden bei 50.6 Atomproz. Na Null.

Das Mittel aus diesen beiden Konzentrationen beträgt 50.15 Atomproz. Na, entspricht also der Formel NaBi .

Das Gleichgewicht bei 445° zwischen den Kristallen der Verbindung NaBi , der Schmelze von Zusammensetzung des Punktes C und den Kristallen der Verbindung Na_3Bi wird durch folgende Gleichung quantitativ beschrieben:



Wie aus dieser Gleichung ersichtlich, ist die, nach Schmelzung der Verbindung NaBi , hinterbleibende Menge der Verbindung Na_3Bi sehr klein.

Die Untersuchung der Bruchflächen der Natrium-Wismutlegierungen führte zu einer befriedigenden Bestätigung des Zustandsdiagrammes.

Der Regulus mit 74.5 Atomproz. Na, also die Verbindung Na_3Bi , ist auf der frischen Bruchfläche von feinkristallinischer Struktur und schön blauvioletter Farbe. Derselbe ist spröde und bedeckt sich an feuchter Luft schnell ohne Anlauffarbe mit einem braunschwarzen Pulver. Nach JOANNIS¹ fängt diese Verbindung an der Luft von selbst Feuer und brennt unter Funkensprühen. Dieses Verhalten habe ich nur bei großen Stücken der Verbindung (etwa 10 g) und schwachem Erwärmen derselben beobachtet. Stückchen von etwa 0.5 cm Durchmesser habe ich an der Luft auf einem Sandbad bei der Temperatur von 250—300° stehen lassen, ohne daß sie sich entzündeten. Sie zerfielen innerhalb 10—15 Minuten vollständig zu einem grauen Pulver ($\text{Bi} - \text{NaOH}$). Derartige Stückchen kann man an der Luft durch den Druck des Fingers ohne Entzündung zu Pulver zerdrücken. Beim Durchsägen der eisernen Schmelzröhre, in der diese Verbindung sich befand, erfolgte Entzündung der von der Säge erwärmten Teile.

Reguli mit 79.3 und 89.3 Atomproz. Natrium zeigten abnehmende Mengen der blauen Verbindung und zunehmende Mengen des weichen, weißen Eutektikums A; letzteres war durch Saigerung sehr inhomogen geworden und bestand im unteren Teile hauptsächlich aus der Verbindung Na_3Bi und im oberen Teile aus Natrium.

Nach der rechten Seite des Maximums bei B nahm, wie sich durch Untersuchung der Reguli mit 69.5 Atomproz. Na und mit 59.2 Atomproz. Na ergab, die Menge der blauen Verbindung ab und die Menge eines neuen hellgrauen Eutektikums zu. Die Struktur der Legierung mit 49.5 Atomproz. war feinkörnig, porös, das Konglomerat bestand aus kleinen, abgerundeten Körnern. Die Verbindung NaBi ist weniger spröde als die Verbindung Na_3Bi und das reine Wismut.

Von 33.6 Atomproz. Na an wurde der rötliche Farbenton des Wismuts bemerkbar, der beim Eutektikum D deutlicher wurde und mit steigendem Wismutgehalt zunahm.

¹ l. c.

Die Härte der beiden Natriumverbindungen des Wismuts unterscheidet sich von der des Wismuts und Kalkspats nicht merklich.

4. Natrium-Antimon.

Über das Verhalten dieser beiden Metalle zueinander scheint nur bekannt zu sein, daß sie wenigstens eine Verbindung bilden, deren Formel nach JOANNIS¹ und LEBEAU² zu Na_3Sb festgestellt worden ist.

Nach GAY-LUSSAC und THENARD³ und WIEDERHOLD⁴ ist das Zusammenschmelzen der Metalle mit Licht und Wärmeentwicklung verbunden.

Vorversuche ergaben, daß man Natrium und Antimon ohne Gefahr zusammenschmelzen kann, wenn man zunächst durch allmähliches Hinzufügen von Antimon in Stücken zu dem geschmolzenen Natrium die Verbindung der beiden Metalle vor sich gehen läßt und dann weiter, bis alles geschmolzen ist, erhitzt. Schon beim Schmelzpunkte des Natriums verbinden sich beide Metalle unter Bildung eines blauschwarzen Pulvers, welches zu Boden sinkt. Bei höheren Temperaturen wird diese Reaktion stürmisch und es tritt Lichtentwicklung bei einer Temperatursteigerung um 400° ein.

Es wurden Abkühlungskurven von 16 Konzentrationen mit je 20 g Gesamtgewicht beider Metalle aufgenommen. Durch Ausführung einiger Analysen der Reguli mit 74.6 und 55.5 Atomproz. Na wurde der Abbrand an Natrium ermittelt und dementsprechend die übrigen Konzentrationen korrigiert. Die Legierungen mit 94.6 und 58.4—5.0 Atomproz. Na wurden in Schmelzröhren aus schwer schmelzbarem Jenenserglas hergestellt.

Zur Untersuchung der Legierungen mit 74.6 Atomproz. Na erwiesen sich Röhren aus weichem Eisen als geeignet, auch das Schutzrohr des Thermoelementes wurde durch einen Mantel von dünnem Eisenblech geschützt.

¹ l. c.

² l. c.

³ l. c.

⁴ „Die Metalle vereinigen sich beim Erwärmen unter Licht- und Wärmeentwicklung und diese Erscheinung pflegt in der Regel, trotz aller Vorsicht, mit einer gefährlichen Explosion verbunden zu sein, bei welcher die glühenden Metallkügelchen weithin umhergeschleudert werden.“ *Pogg. Ann.* 122, 488.

Tabelle 8.

Nr.	Gewichts- ^o / _o Natrium (Abgewogen)	Gewichts- ^o / _o Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Atom- ^o / _o Natrium (wegen Oxy- dation korr.)	Temp. der Knicke in °	Eutektische Kristallisation	
					Temp. in °	Zeit
1	Reines Natrium, Smp. 97.5°, Kristallisationszeit 450 Sek.					
2	79.5	77.0	94.6	443	97	330
3	52.8	50.3	84.1	762	97	140
4	37.6	36.0	74.6	—	Aussch. v. Na ₃ Sb bei 856° Kristallisationsz. 30 Sek.	
5	28.5	27.2	66.1	772	440	70
6	22.3	21.2	58.4	578	436	150
7	20.3	19.3	55.5	—	435	190
8	19.0	18.1	53.5	447	435	100
9	17.6	16.8	51.3	462	436	35
10	16.1	15.4	48.7	—	Aussch. v. NaSb bei 465° Kristallisationsz. 160 Sk.	
11	14.9	14.2	46.3	458	405	40
12	13.6	13.0	43.8	440	405	70
13	11.7	11.1	39.4	—	400	160
14	9.7	9.2	34.6	450	400	110
15	4.6	4.4	19.4	555	400	65
16	2.1	2.0	9.6	593	400	?
17	1.0	1.0	5.0	620	400	20
18	Reines Antimon, Smp. 630.6°, Kristallisationszeit 145 Sek.					

Die Schmelzkurve besteht aus den drei Ästen *ABC*, *CDE* und *EF*. Die Äste *ABC* und *CDE* haben im Punkte *B* (bei einer Temperatur von 856°) bzw. *D* (bei einer Temperatur von 465°) Maxima. *ABC* und *CDE* schneiden sich im eutektischen Punkte *C* bei einer Konzentration von 55.5 Atomproz. Na und bei einer Temperatur von 435°. *CDE* und *EF* schneiden sich im eutektischen Punkte *E* bei einer Konzentration von 39.4 Atomproz. Na und bei einer Temperatur von 400°.

Die Temperatur des eutektischen Punktes *A* war bei Verwendung eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes von der des Natriumschmelzpunktes nicht zu unterscheiden. Das Eutektikum besteht also aus fast reinem Natrium.

Die beiden Maxima der Schmelzkurve bei *B* und *D* weisen auf die Existenz zweier Natrium-Antimonverbindungen hin. Um die Formeln der Verbindung festzustellen, benutzen wir die erprobten Methoden.

1. Na_3Sb .

1. Die Kristallisationszeiten bei 97° werden bei der Konzentration von 75.5 Atomproz. Na Null.

2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 435° verschwindet bei der Konzentration von 74.5 Atomproz. Na.

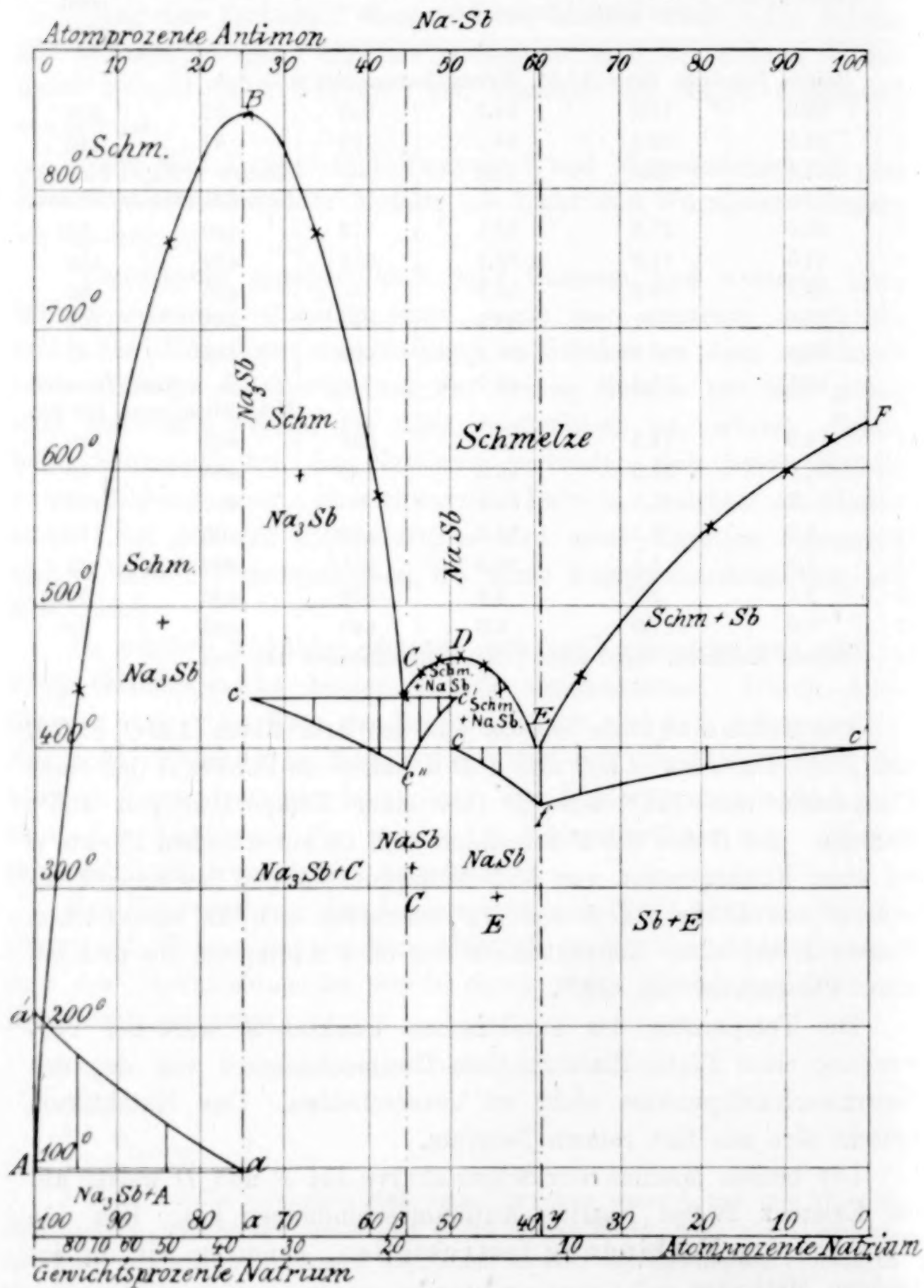


Fig. 4.

Das Mittel dieser beiden Konzentrationen 75.0 Atomproz. Na, stimmt mit der Zusammensetzung, welche der Formel Na_3Sb entspricht (75.0 Atomproz. Na), überein.

2. NaSb .

1. Die Zeitdauer der Kristallisation bei 435° wird bei 50.0 Atomproz. Na Null.

2. Die Zeitdauer der Kristallisation bei 400° wird bei 49.8 Atomproz. Na Null.

Das Mittel, 49.9 Atomproz. Na, entspricht der Formel NaSb .

Die Farbe der Verbindung NaSb ist der des Antimons ähnlich, die der Verbindung Na_3Sb ist tiefblau. Die Verbindung Na_3Sb ist härter als die Verbindung NaSb , deren Härte der des Gipses etwa gleichkommt.

Die Oxydationsfähigkeit der Verbindung Na_3Sb ist gröfser als die der Verbindung NaSb , auch bei der Verbindung Na_3Sb tritt wie bei der analogen Wismutverbindung, besonders beim Erwärmen, Selbstentzündung ein.

Die Untersuchung der Bruchflächen der Reguli von 100 bis 50 Atomproz. Na führte zu einer Bestätigung der thermischen Resultate. Die Legierungen zwischen 75 und 100 Atomproz. Na sollen nach dem Diagramm die Verbindung Na_3Sb und das Eutektikum *A* nebeneinander enthalten. Auf den Bruchflächen eines Regulus mit 84.1 Atomproz. Na sah man tiefblaue harte Kristalle, umgeben von einer hellgrauen weichen Masse. Die Menge beider Strukturelemente war ungefähr dieselbe. Die Bruchflächen eines Regulus mit 94.6 Atomproz. Na zeigten viel weniger blaue, in das Eutektikum eingebettete Kristalle. Der Regulus mit 66.1 Atomproz. Na enthielt die blaue Verbindung und ein hellgraues Eutektikum; der Regulus mit 58.4 Atomproz. Na zeigte dagegen wenig der blauen Verbindung, umgeben vom Eutektikum, während der Regulus mit 55.5 Atomproz. Na homogen, von feinkörniger und hellgrauer Farbe war. Der Bruch der übrigen Reguli bis auf die antimonreichen war feinkörnig und von grauer Farbe. Eine Unterscheidung der einzelnen Strukturelemente dieser Reguli gelang mir nicht.

Schlussbetrachtung.

Zum Schluss möchte ich die Regeln, welche sich über die Verbindungsfähigkeit des Natriums mit anderen Elementen ergeben haben, kurz zusammenstellen. Untersuchen wir zuerst das Ver-

halten des Natriums zu den Gliedern der zweiten natürlichen Gruppe $\text{Mg} - \text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$, so ergibt sich, daß Natrium und Magnesium wenig mischbar sind; die Mischungslücke bei 638° erstreckt sich von 2—98.5 Atomproz. Na. Eine Verbindung gehen die beiden Elemente miteinander nicht ein. Zink und Natrium mischen sich bei 557° schon etwas mehr; die Mischungslücke reicht hier von 6.0—100 Atomproz. Na und die beiden Metalle bilden miteinander eine Verbindung von der Formel NaZn_{12} . Noch größer ist die Mischbarkeit von Natrium und Cd; die Mischungslücke reicht bei 330° von 60.0 bis zu 70.0 Atomproz. Na, dem entsprechend wächst die Anzahl der Natrium-Kadmiumverbindungen auf 2: NaCd_2 und NaCd_5 . Schließlich sind flüssiges Natrium und Quecksilber in allen Verhältnissen miteinander mischbar und die Zahl der Verbindungen steigt hier auf sieben¹. Wir sehen also, daß mit steigendem Atomgewicht sowohl die Mischbarkeit als auch die Zahl der kristallisierten Verbindungen des Natriums bei den Elementen der zweiten natürlichen Gruppe wächst.

Dieselbe Regel gilt wahrscheinlich auch für die Verbindungsfähigkeit des Natriums mit den Elementen der dritten natürlichen Gruppe $\text{Al} - (\text{Ga}) - (\text{In}) - \text{Tl}$. Während Aluminium und Natrium bei 657° sich ineinander nicht merklich lösen und auch miteinander keine Verbindung eingehen, sind Natrium und Thallium in allen Verhältnissen mischbar und geben drei Verbindungen. Man sieht also, daß auch hier mit steigendem Atomgewicht sowohl die Mischbarkeit als auch die Zahl der gebildeten Verbindungen zunimmt.

Die Regeln, welche betreffs der Verbindungsfähigkeit des Natriums mit den Elementen der zweiten und dritten natürlichen Gruppe gelten, scheinen aber bei den Elementen der folgenden natürlichen Gruppen ihre Gültigkeit zu verlieren; erstens scheinen die Elemente dieser Gruppe alle mit Natrium Verbindungen einzugehen und zweitens scheinen die Zahlen der betreffenden Verbindungen nicht mit dem Atomgewicht der Elemente einer natürlichen Gruppe zu wachsen. Dafür tritt aber eine andere Regelmäßigkeit betreffs der Verbindungsfähigkeit dieser Elemente mit Natrium ein. Es treten hier gewisse Typen, denen sich die Formeln der Verbindung fügen, auf, während solche Typen für die Verbindungen des Natriums mit Elementen der zweiten und dritten Gruppe nicht existieren.

¹ SCHÜLLER, l. c.

In der folgenden Tabelle sind die Formeln der Na-Verbindungen mit den Elementen einiger natürlicher Gruppen zusammengestellt.

Tabelle 9.

(Be)	—	Mg	—	Zn	—	Cd	—	Hg ¹
		keine Verbindung		NaZn ₁₂		NaCd ₂ NaCd ₅		Na ₃ Hg Na ₅ Hg ₂ Na ₃ Hg ₂ NaHg Na ₁₂ Hg ₁₃ NaHg ₂ NaHg ₄
(B)	—	Al	—	(Ga)	—	(In)	—	Tl ²
		keine Verbindung						Na ₄ Tl? Na ₂ Tl? NaTl
C ³ Na ₂ C ₂	—	(Si)	—	(Ge)	—	Sn	—	Pb
						Na ₄ Sn Na ₃ Sn Na ₄ Sn ₃ NaSn — NaSn ₂		Na ₄ Pb Na ₂ Pb — NaPb Na ₂ Pb ₅ —
N ⁴ Na ₃ N	—	P ⁵ Na ₃ P Na ₂ P ₃ ?	—	As ⁶ Na ₃ As	—	Sb Na ₃ Sb NaSb	—	Bi Na ₃ Bi NaBi
		F NaF	—	Cl NaCl	—	Br NaBr	—	I NaI

Man ersieht, daß die Formeln der Natriumverbindungen bei den Elementen der zweiten natürlichen Gruppe keinem allgemeinen Typus folgen. Die einzige Übereinstimmung finden wir bei den sonst einander so nahe stehenden Elementen Kadmium und Quecksilber, deren Verbindungen NaCd₂ und NaHg₂ sich dadurch vor allen anderen auszeichnen, daß sie höhere Schmelzpunkte als die übrigen besitzen. Beim Zinn und Blei entspricht schon die Mehrzahl der Verbindungen gewissen Typen: Na₄R, Na₂R, NaR und in der Reihe der Natriumverbindungen von As, Sb und Bi scheinen

¹ SCHÜLLER, l. c.

² KURNAKOW und PUSCHIN, l. c.

³ BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* **9** (1866), 403.

⁴ CURTIUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 3023; **24** (1891), 3341.

⁵ HUGOT, *Compt. rend.* **121** (1895), 296.

⁶ JOANNIS-LEBEAU, l. c.

nur zwei typische Formeln Na_3R und NaR , aufzutreten. In der Sauerstoffgruppe liegen die Verhältnisse wohl komplizierter, dafür bei der Gruppe der Halogene aber um so einfacher.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. TAMMANN für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1906.

Zur Begründung der Stöchiometrie.

Von

EMIL BAUR.

Mit 3 Figuren im Text.

Eine jüngst in dieser Zeitschrift erschienene Abhandlung von C. BENEDICKS¹ über die „Deduktion der stöchiometrischen Gesetze“ gibt mir Veranlassung, einige schon bei früherer Gelegenheit einem engeren Kreise vorgelegte Betrachtungen zu diesem Thema zu publizieren.

In der von BENEDICKS versuchten Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte wird das chemische Gleichgewicht zweier fester Phasen von binärer Zusammensetzung AB und BC mit gemeinschaftlicher Gasphase betrachtet. In dieser sind stets in endlicher Menge die Dissoziationsprodukte A , B und C enthalten, und es wird geschlossen, daß das Gas die Stoffe A und C in stöchiometrischem Verhältnis enthalte. Vorausgesetzt, daß überhaupt an chemischen Umsatz zwischen A , B und C gedacht wird — ohnedem wäre die Betrachtung gegenstandslos —, steht dieser Schluß offenbar nicht in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz. Seien feste Kohlensäure und Eis die beiden Verbindungen, so besteht in einem gemeinsamen Gasraum über ihnen Wassergasgleichgewicht, bestimmt

durch $K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}}}$. Hierin ist $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}}}$ weder unabhängig von der Temperatur, noch im allgemeinen gleich eins. Ein Beispiel, in dem die Konzentrationen der Dissoziationsprodukte der Messung zugänglich sind, wäre Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumkarbaminat, Gas.

Sodann vertritt BENEDICKS die Ansicht, daß die Voraussetzung, die OSTWALD² in seiner Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte machte, daß nämlich bei den fraglichen Operationen

¹ Z. anorg. Chem. 49 (1906), 284.

² „Elemente und Verbindungen“, Leipzig 1905.

Verbindungen wie Elemente zu behandeln seien, nicht aus der Theorie der Phasenkoexistenz folge, sondern uns nur als Ergebnis der Versuche der empirischen Begründer der Stöchiometrie (J. B. RITTER, WOLLASTON, GAY-LUSSAC, BERZELIUS) gegeben sei. Diese Ansicht scheint vielfach geteilt zu werden. Demgegenüber möchte ich darzulegen versuchen, daß die OSTWALDSche Voraussetzung doch

im Rahmen der Theorie der Phasenkoexistenz verbleibt und somit nicht zu Unrecht eingeführt wird.

Es handelt sich um den Nachweis, daß eine ternäre Verbindung ABC ganze Verbindungsgewichte der binären Verbindungen (AB) oder (BC) enthält. Seien (AB) und (AC) hylotrop schmelzende feste Stoffe, die durch Zusammenschmelzen von A mit B oder C in den erforderlichen Gewichtsver-

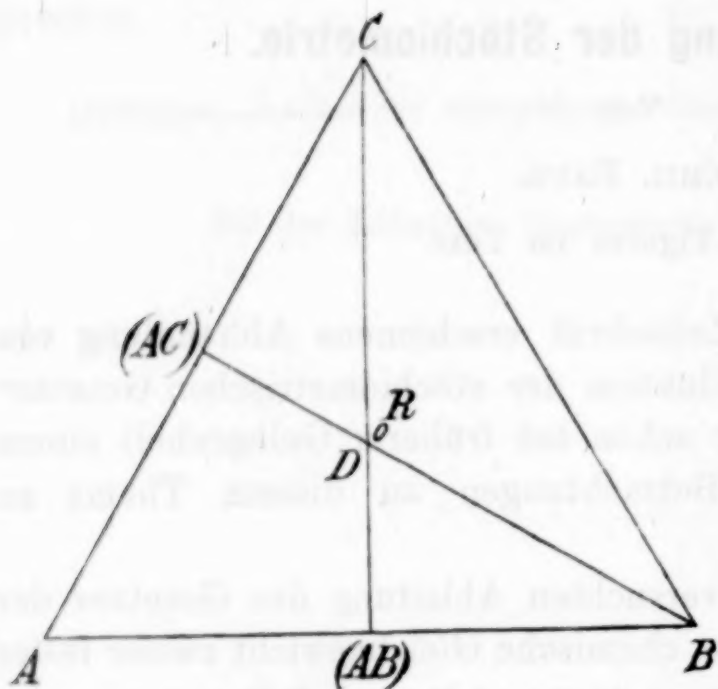


Fig. 1.

hältnissen hergestellt worden sind. Wenn uns die Punkte (AB) und (AC) auf den Seiten des gleichseitigen Dreiecks ABC , Fig. 1, die Zusammensetzung dieser binären Verbindungen vorstellen, so stellt sich die Bedingung für das Bestehen des Satzes von den Verbindungsgewichten graphisch durch die Forderung dar, daß die Zusammensetzung der ternären Verbindung durch den Schnittpunkt D der Geraden von C nach (AB) und B nach (AC) gegeben sei. Es muß nachgewiesen werden, daß die Zusammensetzung der ternären Verbindung nicht etwa einem Punkt daneben, R , entsprechen kann.

Kommen mehrere binäre und ternäre Verbindungen zwischen A , B , C vor, so gilt allgemein, daß die Zusammensetzung der ternären Verbindungen stets auf den entsprechenden Schnittpunkten D_1 , D_2 , D_3 ... der von den Ecken des Dreiecks nach den binären Verbindungen gezogenen Geraden liegen soll. Um hierin Einsicht zu gewinnen, betrachten wir die allgemeine Gestalt der Schmelzflächen binärer und ternärer, hylotrop schmelzender Verbindungen im Phasendiagramm ABC .

Die Schmelzflächen sind für ternäre Verbindungen ganze, für binäre halbe Gewölbe, deren Gipfel in ihren Fußpunkten die Zusammensetzung der betreffenden Phase angibt. Die Durchschneidung der Schmelzflächen zweier benachbarter Verbindungen M und N liefert eine Koexistenzlinie zweier fester Phasen $K_2 K K_1$ (Fig. 2), die ein Maximum bei K aufweist. Nach einem Satze von GIBBS vollzieht sich in K die Erstarrung hylotrop zu einem Gemenge von M und N , daher muß der Fußpunkt von K auf der Geraden MN

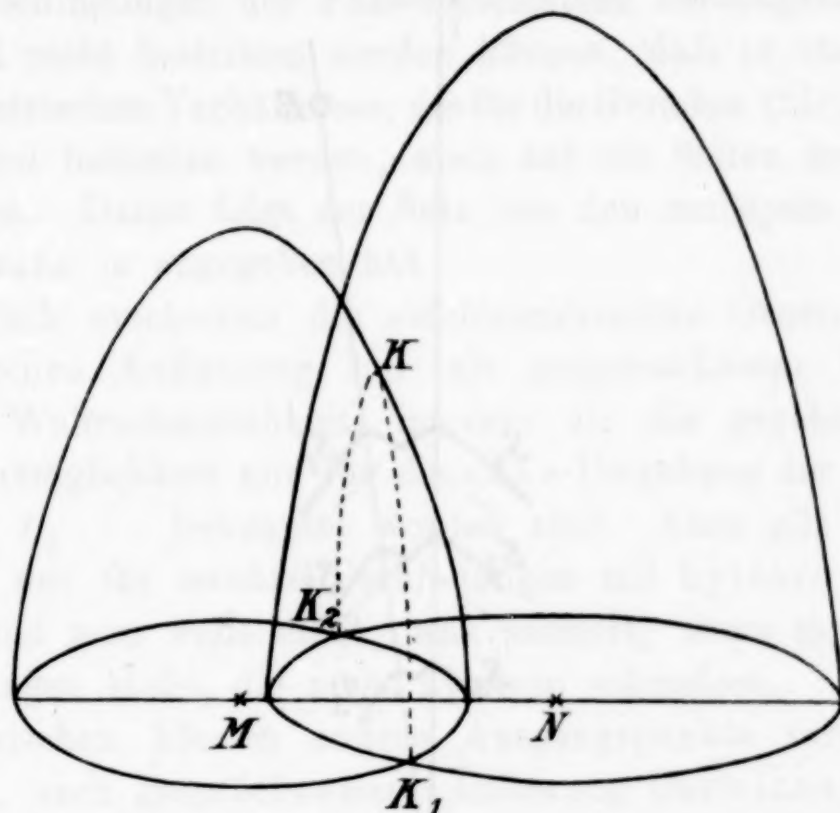


Fig. 2.

liegen¹. Denn diese ist eben der geometrische Ort aller Zusammensetzungen, die man durch Mischen von M und N herstellen kann. Des weiteren überzeugt man sich leicht, daß auch die Projektionen der Kristallisationsbahnen, die von den Gipfeln über M und N nach K verlaufen, auf die Basis, in die Gerade MN fallen.

Wir finden also zunächst, daß alle diejenigen Zusammensetzungen, die durch diese Geraden dargestellt werden, sich nicht wie Systeme aus drei, sondern wie solche aus zwei Komponenten verhalten (solange dem System eine gasförmige Phase nicht erlaubt wird).

Dieser Umstand würde nun mit einer weiteren Eigenschaft der Erstarrungsflächen in Konflikt treten, wenn wir versuchen, uns die

¹ OSTWALD, Lehrbuch II 2, S. 1109.

Verhältnisse vorzustellen, welche entstehen, wenn eine ternäre Verbindung existierte, deren Zusammensetzung nicht in die vorbezeichneten Geraden von den Endpunkten nach den binären Punkten fiel, aber in ihrer Nähe läge, z. B. bei R in Fig. 3.

Wir betrachten dazu die Schmelzfläche von (AB) in ihrem Verhältnis zu C und R . Die Schmelzisothermen von (AB) müssen, wie

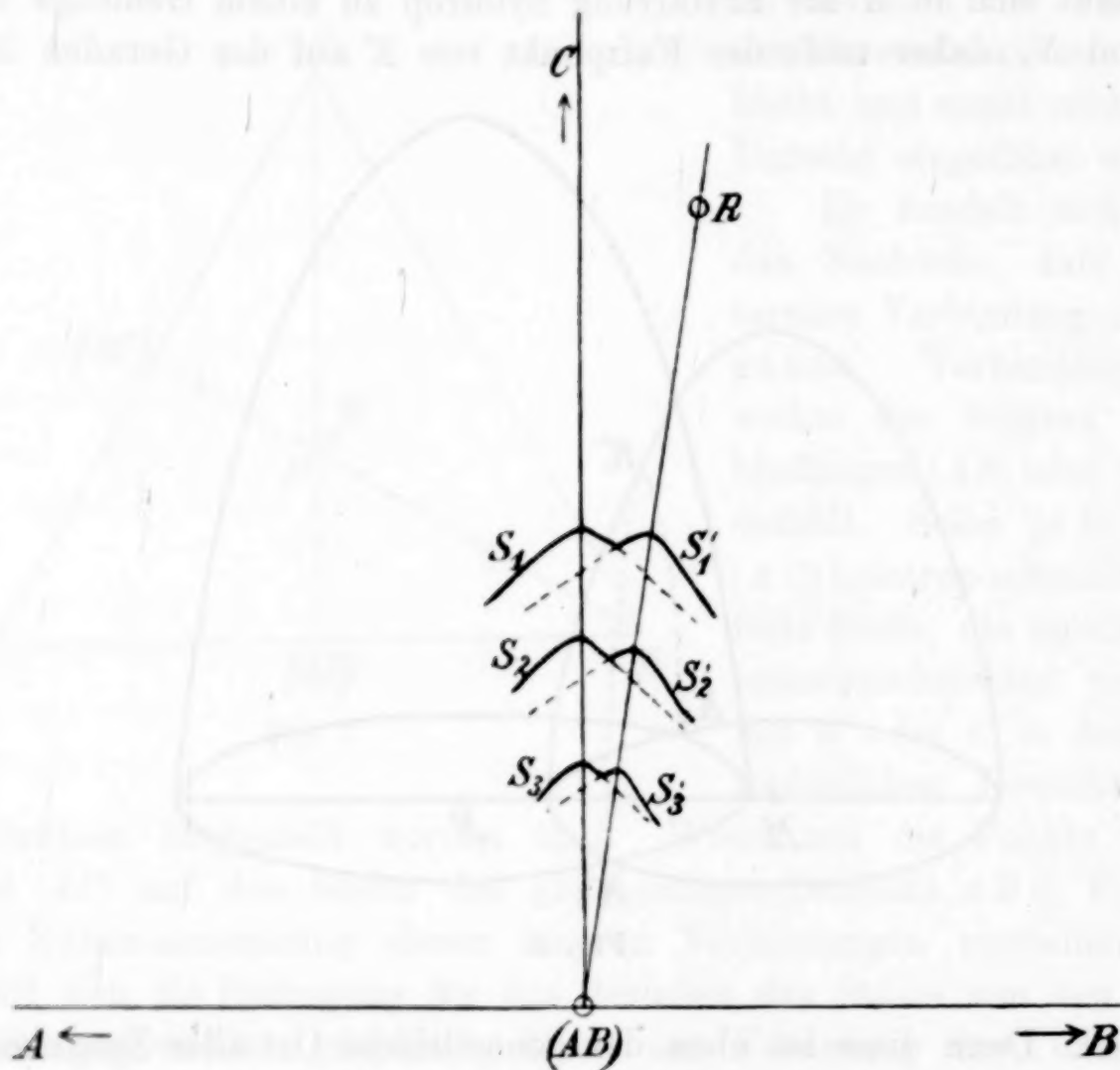


Fig. 3.

sich aus den Sätzen über Gefrierpunktserniedrigung leicht folgern läßt, Maxima haben in der Geraden $C(AB)$. Durch die Existenz von R würden ihnen aber auch Maxima in Richtung $R(AB)$ aufgezwungen, so daß die Isothermen die Gestalt $S_1 S_1', S_2 S_2' \dots$ bekämen. Diese ist aber unmöglich, da hierdurch die Linie der Koexistenz von R mit (AB) , vergleiche die Linie $K_1 K K_2$ in Fig. 2, zwei benachbarte Maxima mit dazwischenliegendem Minimum erhalten müßte. Dies würde bedeuten, daß es drei Lösungen gäbe, die zu Gemengen von (AB) und R ohne Rest eintrockneten, was ein Widerspruch ist.

Die Unverträglichkeit wächst, je näher R an die Linie $C(AB)$

heranrückt und verschwindet plötzlich, wenn R in diese Linie hinein-fällt. Dasselbe läßt sich von R in Rücksicht auf $B(AC)$ zeigen. Wir gelangen damit zu dem Ergebnis, daß, wenn die Verbindung R die durch den Punkt D (Fig. 1) angegebene Zusammensetzung hat, die Existenz derselben mit den allgemeinen Bedingungen des Systems verträglich ist, während alle wenig davon abweichenden Zusammensetzungen zu Unverträglichkeiten führen würden.

Somit erscheint der Satz von den Verbindungsgewichten auf gewisse Bedingungen der Phasenkoexistenz zurückgeführt. Es wird nun wohl nicht bestritten werden können, daß es statthaft ist, die stöchiometrischen Verhältnisse, die für die Geraden $CD(AB)$, $BD(AC)$ für geltend befunden werden, auch auf die Seiten des Dreiecks zu übertragen. Damit folgt der Satz von den multipeln Proportionen, wie OSTWALD ja angegeben hat.

Freilich erscheinen die stöchiometrischen Gesetze in der hier vorgetragenen Auffassung nur als ausgezeichneter Fall von besonderer Wahrscheinlichkeit, insofern als die gegebenen Kriterien der Unverträglichkeit nur für die nahe Umgebung der Schnittpunkte D_1 , D_2 , $D_3 \dots$ behauptet worden sind. Auch gilt die Ableitung zunächst nur für ternäre Verbindungen mit hylotropem Schmelzpunkt, und man weiß nicht, was passiert, wenn man auf ternäre Verbindungen stößt, die nicht hylotrop schmelzen.

Inzwischen können andere Ausgangspunkte versucht werden. Ist doch, nach gesprächsweiser Äußerung OSTWALDS, nicht zu bezweifeln, daß die stöchiometrischen Gesetze durch mannigfache Überlegungen zu folgern sind (ähnlich wie etwa der pythagoräische Lehrsatz, der ja auch empirisch lange bekannt war, bevor man ihn zu beweisen lernte).

Einen dieser Wege, der von der Theorie der Phasenkoexistenz zunächst ganz unabhängig ist, wollen wir im folgenden zu betreten versuchen. Die Prämissen, auf die wir uns dabei stützen, werden sich auf das simultane Gleichgewicht beziehen.

Denken wir uns, wir haben gemessen, wieviel Wasserstoff und Kohlenstoff relativ zum Sauerstoff man nehmen muß, um Wasser und Kohlenoxyd zu machen. Die Ausführbarkeit beider Experimente ist nicht zu bezweifeln. Am exaktesten sind die Versuchsbedingungen, wenn wir uns zwei Gleichgewichtskästen vorstellen, in denen je Wasserstoff mit Sauerstoff und Kohlenstoff (fest) mit Sauerstoff im Gleichgewicht sind. Durch geeignete halbdurchlässige Wände führen wir die Stoffe, die sich verbinden sollen, ein und entziehen gleich-

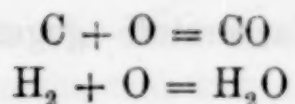
zeitig die Reaktionsprodukte. Ob man sich den Kohlenstoff als Gas zugeführt denkt oder ob wir dem Gleichgewichtskasten, der ja seine Zusammensetzung am Ende des Prozesses ungeändert behalten soll, nach vollzogener Reaktion den ihm entnommenen festen Kohlenstoff nach Wägung wieder in fester Form ersetzen, bleibt natürlich gleich.

Wir lernen aus den beiden Versuchen die Gewichte von H und C kennen, die sich relativ zum Gewicht des O in den Verbindungen CO und H_2O finden. Die verbrauchten Gewichte H und C und die erhaltenen Gewichte der Verbindungen relativ zu den verbrauchten Gewichten Sauerstoff wollen wir deren „Verbindungsgewichte“ nennen. Ob diese über den im geschehenen Experiment gegebenen Sachverhalt hinaus eine Bedeutung haben, wissen wir zunächst noch nicht.

Wir können nun auch folgenden Versuch machen. Wir verbinden Kohlenstoff mit Wasser zu Methylenoxyd. Es handelt sich um die Reaktion $C + H_2O = CH_2O$. Dieser Versuch ist ausführbar. Wir wissen, daß zum vollständigen Wassergasgleichgewicht (bei 1200—1500°) kleine, aber analytisch nachweisbare Mengen Methylenoxyd gehören (ebenso auch kleine, bestimmbare Mengen Methan). Haben wir also einen Gleichgewichtskasten, in dem das Wassergasgleichgewicht besteht, mit festem Kohlenstoff als Bodenkörper, so können wir in denselben durch geeignete halbdurchlässige Wände Wasserdampf einpressen und ihm gleichzeitig Methylenoxyd entziehen.

In der Voraussetzung, daß Kohlenstoff und Wasser restlos sich verbinden können, liegt nur die Annahme, daß eine chemische Gleichgewichtsbeziehung zwischen diesen Stoffen und dem Reaktionsprodukt (Methylenoxyd) überhaupt vorkommt. Wäre eine Umwandlung von C und H_2O in einen dritten Stoff kein Gegenstand der Erfahrung, so brauchten wir auch nicht die Frage nach den Gewichtsverhältnissen der reagierenden Stoffe zu stellen. Allein mit dem Bestehen einer aus C und H_2O zusammengesetzten Substanz ist zunächst noch nicht gesagt, daß sie aus C und H_2O im Verhältnis der vorher von uns bestimmten „Verbindungsgewichte“ relativ zum Sauerstoff besteht. Dieses aber wollen wir nun beweisen.

Zunächst sieht man, daß man $C + H_2O$ in $CO + H_2$ umwandeln kann, indem man von C und H_2O Gewichte nimmt, die durch unsere ersten Versuche:



bestimmt sind. Denn wir können Wasser zuerst zersetzen, dann Kohlenstoff mit dem erhaltenen Sauerstoff verbinden. Dadurch erhalten wir Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar von Kohlenoxyd ein Verbindungsgewicht, wenn wir ein Verbindungsgewicht Wasser verwendet haben.

Man kann nun die Reaktionsprodukte CO und H₂ auch unmittelbar in die Ausgangsstoffe C und H₂O zurückverwandeln. Dies geht daraus hervor, daß in einem Raum, in dem Wasser und Kohlenoxyd mit ihren Dissoziationsprodukten vorhanden sind, alle diese Stoffe auch untereinander im Gleichgewicht sein müssen (Satz vom ausgeschlossenen perpetuum mobile). Daraus folgt, daß man den, beiden Gleichgewichten gemeinsamen, Stoff aus der Gleichgewichtsbedingung eliminieren kann, es existiert mithin ein chemisches Gleichgewicht und damit auch eine Umsatzgleichung zwischen den übrigbleibenden Stoffen, nämlich:



Drückt man also das Kohlenoxyd und den Wasserstoff, den wir aus Kohlenstoff und Wasser durch Dissoziation des Wassers und Verbindung des erhaltenen Sauerstoffs mit Kohlenstoff gewonnen haben, wie beschrieben, in den Gleichgewichtskasten, so muß daraus C und H₂O in dem Gewichtsverhältnis austreten, das durch die zuvor gegen O bestimmten Verbindungsgewichte gegeben ist.

Würde man bei der Rückumwandlung von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Einpressen in den Wassergasgleichgewichtskasten etwas mehr oder weniger Kohlenstoff erhalten, so würde dies Nichtumkehrbarkeit des Kreisprozesses bedeuten. Ob die Vorgänge umkehrbar sind oder nicht, muß natürlich die Erfahrung lehren. Wäre etwa Kohle ein radioaktives Element von kurzer Lebensdauer, so könnte in der Zeit, die man zur Ausführung der Prozesse:



braucht, etwas Kohlenstoff verschwunden sein. Der Prozeß wäre nicht umkehrbar, und die Ableitung würde nicht gelten. Für den umkehrbaren Prozeß aber finden wir, daß das Reaktionsgewicht von Kohle und Wasser gegeneinander durch die Reaktionsgewichte

von je Kohle und Wasserstoff gegen Sauerstoff schon mitbestimmt ist.

Um nun weiter zu erfahren, wieviel Wasser und Kohlenstoff man nehmen muß, um Methylenoxyd zu erhalten, machen wir wieder von dem Satze Gebrauch, daß der Weg, auf dem wir Methylenoxyd darstellen, gleichgültig ist. Wir brauchen nicht fertiges Wasser und Kohlenstoff in den Gleichgewichtskasten einzuführen, wir können das Wasser auch zuerst dissoziieren und dann C, H, O einpressen. Auch den Kohlenstoff brauchen wir nicht als solchen einzupressen, sondern können ihn erst mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbinden, und können die dann erhaltenen Gase einpressen. Jedesmal soll nur die Bedingung erfüllt sein, daß, was auch eingeprefst wird, während gleichzeitig Methylenoxyd austritt, der Gleichgewichtskasten in seiner Beschaffenheit ungeändert bleibt.

Gehen wir also beispielsweise so vor, daß wir das anzuwendende Wasser zersetzen und den daraus gewonnenen Sauerstoff mit Kohlenstoff verbinden zu Kohlenoxyd. Pressen wir sodann Wasserstoff und soviel Kohlenoxyd ein, als aus dem durch Zersetzung des Wassers gewonnenen Sauerstoff gemacht werden kann, so haben wir O und H im Verhältniß des Wassers eingeprefst; in demselben Verhältniß finden sich H und O im gebildeten Methylenoxyd wieder, da ja dieser Stoff aus C und H_2O bestehen soll. Von C wird aber bei der Operation gerade ein Verbindungsgewicht eingeprefst, denn wir haben oben bewiesen, daß man, um Kohlenoxyd und Wasserstoff aus Kohle und Wasser zu machen, ein Verbindungsgewicht C (gegen O bestimmt) auf ein Verbindungsgewicht H_2O (gegen O bestimmt) nehmen muß. Ebensoviel soll sich, da der Gleichgewichtskasten ungeändert bleibt, im Methylenoxyd finden. Wäre das nicht der Fall, so könnte man das erhaltene Methylenoxyd nicht mehr ohne Rest in Kohle und Wasser zurückverwandeln, den Kreisprozeß also nicht schließen.

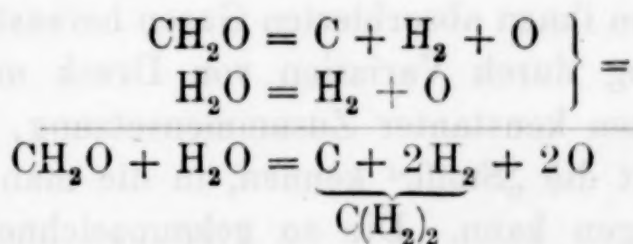
Mithin gewinnen wir die Einsicht, daß bei der Reaktion $C + H_2O = CH_2O$, die Gewichte der Reaktionsteilnehmer durch unseren ersten Versuch über die Verbindungsgewichte von C und H mit O auch schon mitbestimmt sind. Der Beweis besteht in dem Nachweis, daß wir zum selben Stoff, Methylenoxyd, auch auf einem zweiten Wege kommen können, nämlich so, daß wir zunächst $C + H_2O$ umwandeln in $CO + H_2$. Daß aber die Gewichte der Reaktionsteilnehmer bei dieser letzteren Reaktion die schon zuvor gegen O bestimmten Verbindungsgewichte von C und H sind, ging

wieder daraus hervor, daß wir eben diesen Umsatz auch aus lauter solchen Reaktionen zusammensetzen konnten, in denen C und H sich gerade mit O verbinden.

Damit ist der Beweisgang abgeschlossen. Gebraucht werden in technischer Hinsicht: Gleichgewichtskästen mit halbdurchlässigen Wänden, und an physikalischen Prinzipien: die Umkehrbarkeit und das ausgeschlossene perpetuum mobile (der zweite Hauptsatz).

Es erübrigt zu bemerken, daß wir in ganz ähnlicher Weise, wieder mit unserem Wassergas-Gleichgewichtskasten, in dem ja auch (analytisch nachweisbare) kleine Mengen Methan enthalten sind, uns überzeugen können, daß auch das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs gegen Wasserstoff durch die von uns zuvor experimentell bestimmten Reaktionsgewichte gegen Sauerstoff schon mitbestimmt sind: Wir stoßen dabei noch auf einen unberücksichtigt gebliebenen Umstand, nämlich den, daß wir die Reaktionsgewichte der Stoffe bis jetzt nicht völlig bestimmt hatten, sondern nur bis auf gewisse wechselnde, aber rationale Faktoren, die wohlbekannten multiplen Proportionen.

Zur Erklärung der Rationalität dieser Faktoren genügt es, daran zu erinnern, daß unsere Argumentierung darauf beruht, daß die Eliminierung eines zwei Reaktions-Gleichgewichten gemeinsamen Bestandteiles zu der Gleichgewichtsbedingung einer abgeleiteten Reaktion führt. Es bringt dieser Umstand die Addierbarkeit der stöchiometrischen Umsatzgleichungen hervor¹. Hierdurch werden offenbar Reaktionen zwischen mehrfachen Anzahlen von Verbindungsgewichten der beteiligten Stoffe möglich und allenfalls wirklich. Dann eben haben wir den Fall der „multiplen Proportionen“. Z. B.:



Ob wir einen Stoff von der Zusammensetzung $\text{C}(\text{H}_2)_2$ und eine Reaktion nach der stöchiometrischen Gleichung $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{C}(\text{H}_2)_2$ experimentell finden werden, oder einen anderen von der Zusammensetzung CH_2 oder $\text{C}_2(\text{H}_2)_3$ usw., müssen wir natürlich abwarten. Die Theorie hat ja nur die Möglichkeit gerade dieser multiplen Propor-

¹ OSTWALD, Lehrbuch II 2, S. 954.

tionen vorausszusehen und andere Möglichkeiten auszuschließen. Man erkennt, daß die multipeln Proportionen ganz unmittelbar aus dem Gesetz der Verbindungsgewichte folgen, wenn dieses, in der vollzogenen Weise, mit Gleichgewichtstheoremen verknüpft wird.

Es muß jetzt bemerkt werden, daß die Zurückführung eines Gesetzes der Verbindungsgewichte auf simultane Gleichgewichte ganz ebenso folgt für die „möglichen Bestandteile“ von GIBBS, d. h. sie gilt auch, wenn wir statt reinem O, H, C beliebige Gemische von $xO + yH$ usw. verwenden, wenn dieselben nur bei dem ganzen Zyklus vorgenommener Umwandlungen konstant bleiben. Entsprechend brauchen wir dann halbdurchlässige Wände nicht für O, H, H_2O usw., sondern für die konstanten Gemische, die wir in die Gleichgewichtskästen hinein- und aus ihnen herausbefördern. Ganz deutlich enthüllt sich an dieser Stelle der originale Punkt in F. WALDS Überlegungen, wenn er darauf hinweist, daß in unserer üblichen Hervorhebung der chemischen Individuen etwas arbiträres steckt¹. Wir definieren die letzteren faktisch durch mehrphasige chemische Gleichgewichte, und so sieht man, daß wir mit unseren bisherigen Erläuterungen noch außerhalb der phasentheoretischen Begründung der gesamten Stöchiometrie stehen. Bis hierher ist für uns, um mit R. LUTHER zu reden, ein „Stoff das, wofür es eine halbdurchlässige Wand gibt“. Allein es fällt nicht schwer, diese Definition in die WALD-OSTWALDSche überzuführen.

Die halbdurchlässigen Wände sind nichts anderes, als die reversibel arbeitenden, auswählenden Absorptionsmittel der Gasanalyse². Aus welchen Stoffen ein Gas, z. B. Luft, besteht, erfahren wir durch auswählende Absorptionsmittel. Diese dienen uns als Hilfsphasen, welche uns heterogene Gleichgewichte zwischen den Absorptionsmitteln und den von ihnen absorbierten Gasen herzustellen gestatten. Deren Untersuchung durch Variation von Druck und Temperatur lehrt uns die Phasen konstanter Zusammensetzung, die darin vorkommen, und damit die „Stoffe“ kennen, in die man das zu analysierende Gas zerlegen kann. Die so gekennzeichneten Stoffe sind nun chemische Individuen im phasentheoretischen Sinn.

Wir sehen also, daß die obige Definition eines Stoffes mit Hilfe einer für ihn halbdurchlässigen Wand die WALD-OSTWALDSche, histo-

¹ Vergl. auch BAUR, „Über OSTWALDS Faraday-Lecture“, *Naturwissensch. Rundschau* 19 (1904), 441.

² Vergl. NERNST, Lehrbuch, 4. Aufl., S. 104.

rische, tatsächlich von jeher befolgte Definition, als die etwas engere ganz in sich enthält, so dafs wir nur eines geringen Zusatzes bedürfen, um beide identisch werden zu lassen. Der Zusatz lautet, wie ersichtlich, dahin, bei stöchiometrischen Untersuchungen, wie den von uns behandelten, seien solche halbdurchlässige Wände (Absorptionsmittel) zu benutzen, welche gerade für chemische Individuen, die wir vorher nach Anleitung der phasengemäfsen Definition präpariert haben, durchlässig sind.

Diese ganze Auseinandersetzung ist — wie noch einmal hervorgehoben sei — nur ein Nachweis, dafs die von OSTWALD in seiner FARADAY-Vorlesung kurzerhand vorgebrachte Voraussetzung zutreffend sei, wonach es allgemeinere, nicht- (oder prä-) stöchiometrische Gründe dafür gäbe, dafs man aus gegebenen geeigneten Mengenverhältnissen chemisch reagierender Stoffe auf mehreren Wegen zu denselben Reaktionsprodukten gelangen kann.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1906.

Über die Peroxyde des Wismuts.

Vierte Mitteilung:¹

Die Oxydation von Wismutoxyd mit Kaliumferricyanid bei Gegenwart von Kalilauge und das sogen. „Wismuttetroxyd“.

Von

A. GUTBIER und R. BÜNZ.

Kurz nach der Vollendung unserer ersten, bereits veröffentlichten Untersuchungen über die Wismutperoxyde erschien eine Abhandlung der Herren O. HAUSER und L. VANINO² „über das Wismuttetroxyd“; da uns die Darstellung eines „Wismuttetroxyds“ oder eines seiner „Hydrate“ nach den von STROHMEYER³, SCHRADER⁴, P. MUIR⁵ und CHRISTIAN DEICHLER⁶ beschriebenen Verfahren absolut nicht gelungen war, haben wir die Versuche der Herren O. HAUSER und L. VANINO wiederholt und wollen über die von uns erhaltenen Resultate hier in aller Kürze berichten.

Die genannten Autoren verwerteten die oxydierende Eigenschaft alkalischer Kaliumferricyanidlösungen und führten mit frisch bereitetem Wismutoxyd mehrere Versuche aus; sie konnten die 1.5 bis 2.8 % O enthaltenden Oxydationsprodukte mit Wasser so auswaschen, daß dieses keine alkalische Reaktion mehr zeigte, und beobachteten, daß die Produkte zwar immer noch mit geringen Kaliummengen verunreinigt waren, sich aber bei der Betrachtung unter dem Mikroskope als einheitlich, von brauner Farbe und von kristallischer Struktur erwiesen, und daß die erhaltenen Präparate

¹ Vorhergehende Mitteilungen: *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 162 und 294; **49** (1906), 432.

² *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 381.

³ *Pogg. Ann.* **26**, 549.

⁴ Inauguraldissertation Göttingen 1861.

⁵ *Journ. Chem. Soc.* **39**, 21 und 51, 77.

⁶ *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 81.

bei zunehmender Laugenkonzentration einen geringeren Bruchteil an höher oxydiertem Wismut besaßen.

Wie alle älteren Forscher, bedienten sich auch O. HAUSER und L. VANINO zur Isolierung des Peroxyds der Salpetersäure; sie kochten die kaliumhaltigen Oxydationsprodukte so lange mit 10 bis 15 %iger Säure, bis die anfangs braunrot gefärbten Substanzen eine rein orangegelbe Farbe angenommen hatten und erhielten ein Peroxyd, welches, bei Zimmertemperatur getrocknet, der Formel $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei 100° getrocknet, der Formel $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und nach dem Erhitzen auf $160\text{--}170^\circ$ der Formel Bi_2O_4 entsprach¹.

Am Schlusse ihrer Abhandlung teilen die Forscher mit, daß das „Wismuttetroxyd“ den Charakter einer schwachen Säure besitze, ferner, daß es wohldefinierte Alkalisalze bilde, aus welchen Schwermetallsalze zu isolieren seien, und daß es aus den Kaliumsalzen durch verdünnte Salpetersäure regeneriert werden könnte.

Solche Resultate sind im Vergleich zu den Ergebnissen unserer sehr eingehenden Untersuchungen außerordentlich überraschend: die Abhandlung der Herren O. HAUSER und L. VANINO bringt genau das Gegenteil von dem, was wir — allerdings mit Hilfe anderer Oxydationsmittel — gefunden hatten!²

Bei der Wiederholung der Versuche haben wir uns zunächst ganz genau an die von O. HAUSER und L. VANINO gegebenen Vorschriften gehalten, aber in bester Übereinstimmung mit den von uns früher jederzeit gemachten Beobachtungen folgendes gefunden:

Die Befreiung der Oxydationsprodukte vom Alkali bot hier genau dieselben Schwierigkeiten, wie in allen anderen Fällen; es ist uns in keinem Falle gelungen, selbst bei wochenlang fortgesetztem Auswaschen mit Wasser ein Filtrat zu erhalten, welches nicht alkalisch reagiert hätte! Wir mußten uns infolgedessen darauf beschränken, die später zur Analyse benutzten Präparate in der bereits beschriebenen Weise zu behandeln³.

Der Einfluß des andauernden Waschens mit Wasser machte sich auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff, auf die Färbung der

¹ Die Formel Bi_2O_4 ist allerdings durch die Wismutbestimmung noch lange nicht als festgestellt zu betrachten!

² Vergl. besonders: *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 163. 167. 168. 169. 171. 172; 49 (1906), 432 ff.

³ Vergl. z. B.: *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 163 ff.

Produkte und auf ihre Struktur hier in gleicher Weise geltend, wie bei allen anderen, nach älteren Verfahren dargestellten Präparaten.¹

Die Herren O. HAUSER und L. VANINO haben ihre Oxydationsprodukte bei 100° getrocknet; wir mußten aber wieder das schon mitgeteilte Verfahren vorziehen, nachdem wir im Laufe unserer Arbeiten die schon von CHRISTIAN DEICHLER² und von JAKOB LORCH³ gemachte Beobachtung hatten bestätigen müssen, daß alle peroxydartigen Wismutverbindungen beim Erhitzen auf höhere Temperaturen Verlust an aktivem Sauerstoff erleiden. Zu den früher gegebenen Analysenzahlen,⁴ welche wir mit den bei 120° getrockneten Produkten erhalten hatten, mögen die folgenden hinzugefügt werden:

Ein Präparat mit ursprünglich:		enthielt nach:
1.79 % O	1 stündigem Erhitzen auf 100°:	1.69 % O
	5 „ „ „	100°: 1.35 % O
1.57 % O	2 „ „ „	100°: 1.46 % O
3.78 % O	2 „ „ „	100°: 3.07 % O
	10 „ „ „	100°: 1.79 % O

Außer diesen, sich im Verlaufe der Untersuchung als notwendig ergebenden Änderungen des Verfahrens war es noch notwendig, das beim Kochen des Reaktionsgemisches innerhalb zwei Stunden verdampfende Wasser wenigstens von Zeit zu Zeit zu ersetzen.⁵

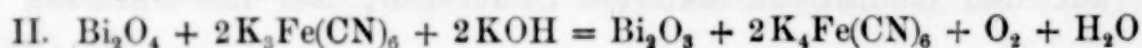
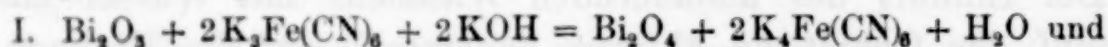
¹ l. c.

² l. c.

³ Inauguraldissertation München 1893.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 184.

⁵ Es ist überhaupt nicht recht verständlich, warum ein innerhalb 5 bis 10 Minuten vollständig beendeter Oxydationsprozefs auf 2 Stunden ausgedehnt werden muß: zur Erkenntnis des Verlaufes der Reaktion können die Versuche der Herren O. HAUSER und L. VANINO nur schlecht herangezogen werden und vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre sind sie nach den eigenen Versicherungen der Autoren ebenfalls nicht vergleichbar. Wenn wirklich je nach der Temperatur folgende Reaktionen:



eintreten sollten, so müßte man erwarten, daß gerade hierfür die Versuchsergebnisse den Beweis liefern würden; Versuch V aber, bei welchem allein sich die Reaktion II auslösen könnte, ist wieder in einer ganz anderen Weise ausgeführt worden, als die vorhergegangenen.

Man hat also in der ganzen Versuchsreihe von O. HAUSER und L. VANINO

Wir haben nun versucht, mit den erwähnten notwendigen Abänderungen wenigstens Präparate mit dem gleichen Sauerstoffgehalte, wie ihn die Präparate von O. HAUSER und L. VANINO zeigten, zu erhalten, gelangten aber zu folgenden Resultaten:¹

Präparat gewonnen nach Vorschrift	sollte enthalten	enthielt ²
I. 1.	2.6—2.8 % O	a) 1.57 % O b) 1.56 % O c) 2.32 % O d) 2.16 % O
II.	2.3 % O	1.79 % O
III.	1.7—1.9 % O	2.38 % O
IV.	1.6 % O	2.39 % O
V.	1.5 % O	a) 3.78 % O b) 2.45 % O c) 2.23 % O

Im allgemeinen verliefen die Prozesse unter den von O. HAUSER und L. VANINO geschilderten Erscheinungen; das frisch bereitete Wismutoxyd färbte sich sofort auf Zusatz des Oxydationsmittels unter der Lauge dunkler und veränderte sein Aussehen nach 5 bis 10 Minuten kaum mehr.

Die Oxydationsprodukte aber zeigten fast nach jedem einzelnen Versuche einen anderen Farbenton, auch wenn wir genau unter den gleichen Bedingungen arbeiteten; die Färbung der einzelnen Präparate schwankte zwischen Schwarzbraun und Rot. Immer rot färbte sich sofort das Oxyd bei der Behandlung nach Vorschrift V.³

kein Urteil darüber, welcher Faktor eigentlich die Veränderung der Reaktionsprodukte hervorgerufen hat, denn beim Versuch V kann der geringe von den Autoren beobachtete Gehalt an aktivem Sauerstoff ebensogut der veränderten Darstellungsweise, als dem 12 stündigen Stehen des Präparates nach vollendeter Reaktion zugeschrieben werden!

¹ Es möge ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die oben angegebenen Analysenzahlen jedesmal das Mittel aus mehreren, sehr gut übereinstimmenden Bestimmungen repräsentieren.

² Die Sauerstoffbestimmungen wurden im modifizierten BUNSENSchen Apparate ausgeführt.

³ Wir haben noch eine Reihe von Präparaten nach Vorschrift I und V dargestellt und die oben angeführten Resultate stets bestätigt gefunden.

Diese unsere Versuche zeigen nun im Gegensatze zu denjenigen von O. HAUSER und L. VANINO, daß bei der Oxydation von Wismutoxyd mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung genau die gleichen Erscheinungen auftreten, wie bei den anderen, von uns bereits beschriebenen Verfahren: Die Präparate besitzen einen mit der Konzentration der Lauge zunehmenden Gehalt an aktivem Sauerstoff und es ist nicht angebracht, zu behaupten, daß die Oxydation von Wismutoxyd unter diesen Bedingungen nur bis zum „Tetroxyd“ gehe, denn unter Umständen übersteigt der Gehalt an aktivem Sauerstoff das Verhältnis, welches der Oxydationsstufe des sogen. „vierwertigen Wismuts“ entsprechen würde!¹

Wesentlich gestützt wurden die oben mitgeteilten Analysenresultate — und damit auch wieder unsere früheren Beobachtungen — durch das Verhalten der kaliumhaltigen Oxydationsprodukte gegen Salpetersäure.

O. HAUSER und L. VANINO haben zwar aus allen nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Präparaten ein und dasselbe Peroxyd erhalten, stehen aber mit diesen Angaben im direkten Widerspruch mit den Befunden der von ihnen lobend erwähnten Arbeiten von SCHRADER² und DEICHLER³; gerade diese Forscher nehmen ja an, daß die orangegelb gefärbten sogen. „Wismuttetroxydhydrate“ die Endzersetzungsprodukte höherer Wismutverbindungen sind.

Nun zeigten aber unsere nach dem neuen Verfahren gewonnenen Produkte insofern bedeutende Unterschiede in ihrem Verhalten gegen 10 %ige Salpetersäure,⁴ als beim Kochen nur die nach

¹ Man muß sich immer vergegenwärtigen, daß ein „Wismuttetroxyd“ 96.7 % Bi_2O_3 enthalten würde, und daß daher eine verhältnismäßig nur sehr geringe Änderung in der Menge des aktiven Sauerstoffes schon eine sehr bedeutende Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bedingt.

Es erscheint uns auch absolut nicht zuverlässig, auf Grund der Sauerstoffbestimmung allein einen Schluss auf die Wertigkeit des Wismuts in diesen Peroxyden zu ziehen, denn daß man in allen diesen Präparaten keine einheitliche Substanzen oder chemische Verbindungen vor sich hat, haben wir an unseren früheren Beispielen u. E. zur Genüge zeigen können!

² Inauguraldissertation Göttingen 1861.

³ *Z. anorg. Chem.* 20 (1899), 81.

⁴ Genau, wie gegen 10 %ige Salpetersäure verhielten sich die Oxydationsprodukte auch gegen eine Säure von 60 %, nur daß natürlich in diesem Falle die Reaktion mit bedeutend größerer Geschwindigkeit verlief.

der Vorschrift V dargestellten Präparate orangegelb gefärbte Zersetzungsprodukte in guter Ausbeute lieferten, während die nach den übrigen Vorschriften erhaltenen Substanzen teils ganz löslich waren, teils nur Spuren eines orangegelb gefärbten Peroxyds zu isolieren gestatteten.¹

Wenn schon diese Erscheinungen deutlicher als alle quantitativen Bestimmungen zeigen, daß man es auch hier wieder nicht mit chemischen Verbindungen, sondern mit Gemischen von wechselnder Zusammensetzung zu tun hat, so beweist eine von den zahlreichen von uns ausgeführten Analysen, welche wir hier herausgreifen wollen, aufs Neue, daß auch bei der Oxydation von Wismutoxyd mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung auf keinen Fall nur sogen. „Tetroxyd“ erhalten wird.

Das Präparat war nach Vorschrift V genau in der von O. HAUSER und L. VANINO beschriebenen Weise dargestellt, mit 10%iger Salpetersäure gekocht und weiter behandelt worden, aber in der von uns angegebenen Weise getrocknet. Es enthielt dann 3.59% O und 90.86% Bi_2O_3 , daneben aber noch Kalium, Salpetersäure und Wasser; nach fünfstündigem Erhitzen auf 100° hatte es 1.99% O verloren² und besaß nun einen Gehalt von 95.16% Bi_2O_3 .³

Wir könnten noch zahlreiche Analysen anführen, deren Ergebnisse mit denjenigen von O. HAUSER und L. VANINO nicht übereinstimmen; wir wollen uns aber darauf beschränken, auf unsere früheren Mitteilungen zu verweisen, da wir auch im Laufe dieser Untersuchung keine einzige Tatsache haben auffinden können, welche nicht mit unseren früheren Angaben im besten Einklange gestanden hätte!

Von der Bildung des sogen. „Wismuttetroxyds“ oder eines seiner sogen. „Hydrate“ konnte unter keiner Bedingung die Rede sein; die von uns erhaltenen orangegelb gefärbten Peroxyde besaßen nicht im mindesten den Charakter einer noch so schwachen Säure, sondern

¹ Bei den total löslichen Produkten konnte man jedesmal das Auftreten von braungefärbten Flocken beobachten, ehe vollständige Lösung eintrat, während sich die nach Vorschrift V erhaltenen Oxydationsprodukte zunächst wunderschön rot färbten und dann erst unter Sauerstoffabgabe einen orangegelben Ton annahmen.

² Beim Erhitzen auf 100° färbten sich alle Produkte nach und nach dunkler.

³ Die bei 100° getrockneten Peroxyde lösten sich beim Kochen mit 10%iger Salpetersäure unter Auftreten der charakteristischen braungefärbten Flocken vollkommen auf.

wurden beim Kochen mit Alkalilauge genau so verändert, wie alle übrigen Peroxyde, über welche wir berichtet haben. Aus denjenigen Produkten, welche durch Einwirkung von Kalilauge auf die orangegelb gefärbten Peroxyde gewonnen wurden, konnte durch verdünnte Salpetersäure das Ausgangsprodukt nicht regeneriert werden!

Auf Grund unserer Resultate müssen wir daher annehmen, daß alkalische Kaliumferricyanidlösungen auf Wismutoxyd dieselbe Wirkung besitzen, wie die anderen von uns bisher untersuchten Oxydationsmittel.

Erlangen, Chemisches Laboratorium der Kgl. Universität, Juni 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1906.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XXXV.

Über Antimon-Kadmiumlegierungen.

Von

W. TREITSCHKE.

Mit 2 Figuren im Text.

Die älteren Angaben in der Literatur über Antimon-Kadmiumlegierungen beziehen sich lediglich darauf, daß sich Antimon und Kadmium im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mischen¹, sowie auf Gefrierpunktsbestimmungen zur Ermittlung des Molekulargewichtes², mithin auf ein sehr beschränktes Konzentrationsgebiet. Während ich mit der Untersuchung der Sb-Cd-Legierungen beschäftigt war, erschien eine vorläufige Mitteilung von KURNAKOW und KONSTANTINOW³ über diesen Gegenstand, deren Resultate im allgemeinen mit den meinigen übereinzustimmen scheinen.

Meine Untersuchung erfolgte anfangs in der Weise, daß die Metalle in kleinen hessischen Tiegeln unter Kohlepulver zusammengeschmolzen wurden. Bei diesem Verfahren verdampfte aber eine wechselnde Menge Kadmium, so daß die endgültigen Bestimmungen in schwer schmelzbaren Glasröhren in einer Kohlendioxydatmosphäre vorgenommen wurden, wobei die Konzentrationsänderung nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ des Gehaltes an Kadmium betrug. Im übrigen kann betreffs des Versuchsverfahrens auf die Arbeit von GRUBE⁴ verwiesen werden.

¹ C. R. ALDER WRIGHT, *Journ. Chem. Soc. Ind.* **13** (1894), 1014—1020.

² C. HEYCOCK und F. NEVILLE, *Proc. Chem. Soc.* **6** (1890), 158. — *Chem. News* **62**, 280. — *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

³ *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **37** (1905), 580.

⁴ G. GRUBE, Über Magnesium-Bleilegierungen, *Z. anorg. Chem.* **44**, 117.

Tabelle 1 enthält die Knicke und Haltepunkte bei der Abkühlung der Legierungen ohne Impfen, Tabelle 2 dieselben nach Impfung, welche kurz vor Beginn der Kristallisation vorgenommen wurde.

Das Zustandsdiagramm Fig. 1 bezieht sich auf die Gleichgewichte absolut stabiler Kristallarten und beschreibt die Vorgänge

Tabelle 1.

Kristallisation der stabilen Kristallart SbCd.

Gehalt an Antimon in		Beginn der Kristallisation		Eutektische Kristallisation		Umwandlungs- punkt	
Gewichts- prozenten.	Atom- prozenten	Temp.	Dauer $\Delta x \frac{dx}{dt}$	Temp.	Dauer Δx	Temp.	Dauer $\Delta x \frac{dx}{dt}$
100.0	100.0	632	130	—	—	—	—
70.0	68.6	497		462		—	—
68.16	66.7	493		456	185	—	—
65.0	63.5	479		452	180	—	—
60.0	58.4	455	130			—	—
55.0	53.3	460	150			—	—
51.64	50.0	456	160			—	—
50.0	48.4	461	115				
45.0	43.4	453	60	296	60		
41.58	40.0	438	50	294	65		
40.0	38.4	437		294	70		
30.0	28.6	386		295	110		
26.25	25.0	368		293	120		
20.0	19.0	340		294	145	275	10
15.0	14.2	325		295		280	
10.0	9.4	295		290	200	263	10
7.5	7.1			293	225	264	5
5.0	4.7	311		297		276	
1.0	0.9	321		291	10		
Cd 100.0	Cd 100.0	323	90	—	—	—	—

bei der Abkühlung derjenigen Reguli, welche bei Zimmertemperatur die für die Verbindung SbCd charakteristischen langen Nadeln enthalten.

Bei den Schmelzen zwischen 30 und 8 % Antimon scheidet sich bei primärer Kristallisation die Verbindung SbCd immer spontan aus. Man erhält also bei spontaner Kristallisation und nach dem Impfen dieselben Punkte auf den Abkühlungskurven und auch Legierungen von derselben Struktur.

Tabelle 2.

Kristallisation der nicht stabilen Kristallart Sb_2Cd_3 .

Gehalt an Antimon in		Beginn der Kristallisation		Eutektische Kristallisation		Umwandlung	
Gewichts- prozenten	Atom- prozenten	Temp.	Dauer $\Delta x \frac{dx}{dt}$	Temp.	Dauer Δx	Temp.	Höhe des Temperatur- sprungs
90.0	89.4	588		408		225	4
80.0	78.9	548		409		237	14
70.0	68.6	499		407		246	29
68.16	66.7	486		408	155	349	33
65.0	63.5	470		407	190	274	8
60.0	58.4	440		411	210	405	40
55.0	53.3	411	125?			411	45
51.64	50.0	415	130			410	41
48.0	46.4	420				381	12
45.0	43.4	424	130				Dauer $\Delta x \frac{dx}{dt}$
41.58	40.0	419	130			304	10
40.0	38.4	414		293	5	230	15
35.0	33.5	398		290	50	238	10

Die Schmelzen von 30—70 % Sb mußten geimpft werden, damit sich die Verbindung SbCd aus denselben ausschied. Geimpft wurde jede Legierung mit ihrem eigenen Pulver, von dem kurz vor der Kristallisation etwa $\frac{1}{20}$ g auf 30 g der geschmolzenen Legierung geschüttet wurde.

Die Gründe, welche für die Formel SbCd der eben erwähnten in langen Nadeln kristallisierenden stabilen Verbindung sprechen, sind folgende: Erstens wird die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation (292°) bei etwa 51 % Antimon Null, während dieser Haltepunkt bei der Legierung mit 51.64 % Antimon nicht mehr vorhanden ist. Zweitens hat die Zeitdauer der primären Kristallisation (auf der Horizontalen pq aufgetragen) zwischen 60 und 40 % Sb ihren größten Wert bei ca. 52 % Sb. Das der Verbindung SbCd entsprechende Maximum auf der Kurve der primären Kristallisation muß nach den Bestimmungen der Temperatur des Beginnes der Kristallisation zwischen 50 und 55 % Sb liegen. Eine genaue Bestimmung der Konzentration des Maximums wäre nur möglich, wenn die Genauigkeit der Temperaturbestimmung bis auf $\frac{1}{10}^\circ$ gesteigert würde. Die Abkühlungskurve der Legierung, welche der Zusammensetzung der Verbindung SbCd entspricht, hat die Form der Ab-

kühlungskurve eines chemisch homogenen Stoffes. Aber fast dieselbe Form haben auch die Abkühlungskurven von 55—60 % Antimon. Während bei 50 % Antimon die Temperatur bis zum Ende der Kristallisation um 4° fällt, sinkt sie bei 51.6 % um 5°, bei 55 % um 6° und bei 60 % um 8°. Auf Grund der Abkühlungskurven müßte man hier zwischen 52 und 60 % Sb eine Reihe von

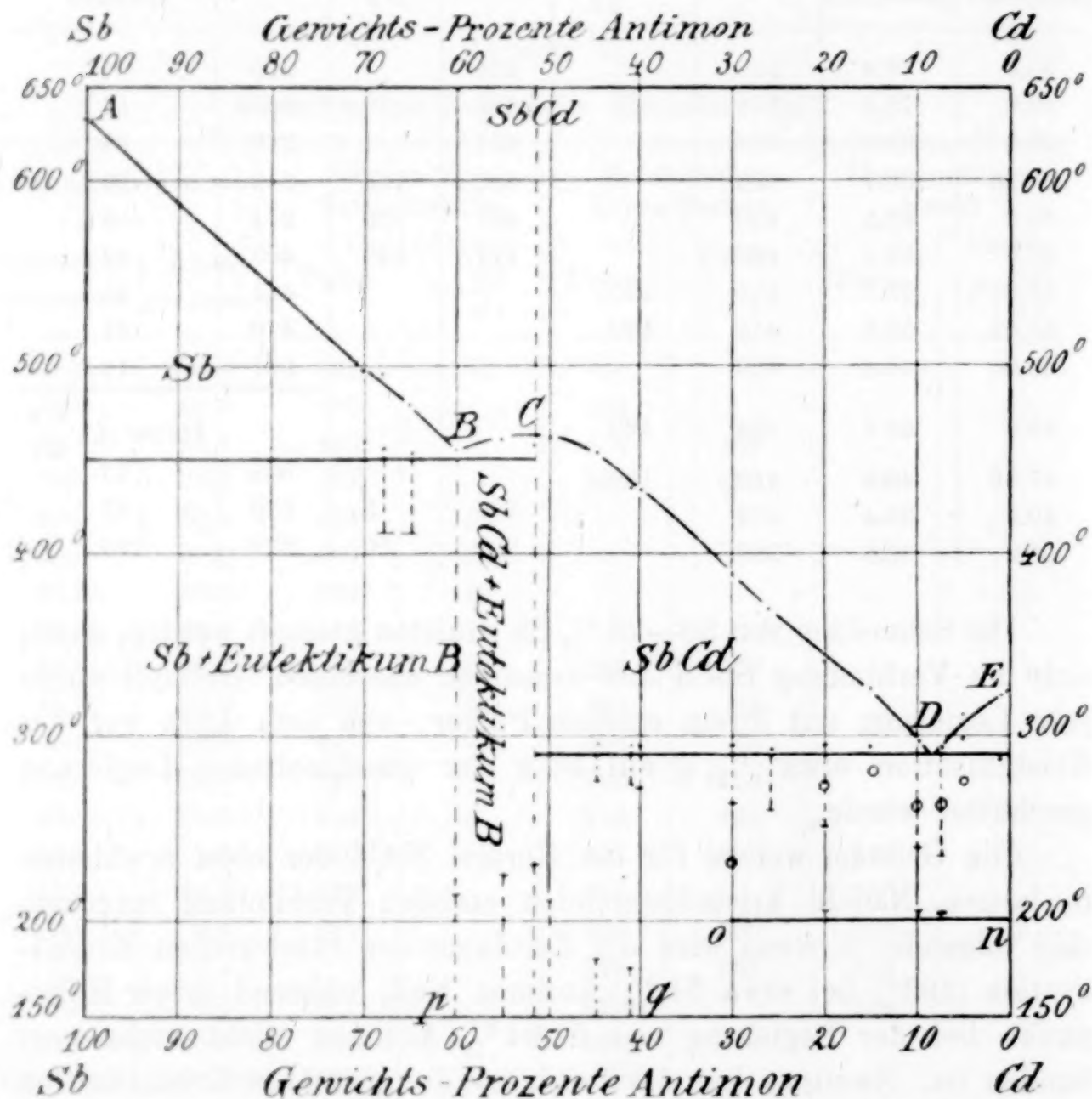


Fig. 1.

Mischkristallen der Verbindung SbCd mit Sb annehmen, doch ergab die mikroskopische Untersuchung des Regulus von der Zusammensetzung B mit 60 % Sb, daß derselbe ausschließlich aus einem schön lamellierten Eutektikum bestand, das sich auch im Regulus mit 55 % Sb und in den Reguli mit über 60 % neben der Verbindung SbCd resp. freiem Antimon fand. Hieraus folgt, daß zwischen B und C nicht eine Reihe von Mischkristallen vorliegt,

worauf die Abkühlungskurven hinzuweisen schienen. Der Haltepunkt der hier maßgebenden Abkühlungskurve mit 55 % Sb müßte dem mikroskopischen Befunde entsprechend zwei verschiedenen Verzögerungen, der primären und der eutektischen, seinen Ursprung verdanken. Da aber die Kristallisation sich in dieser Schmelze in einem Temperaturintervall von etwa 8° vollzog, so konnten diese

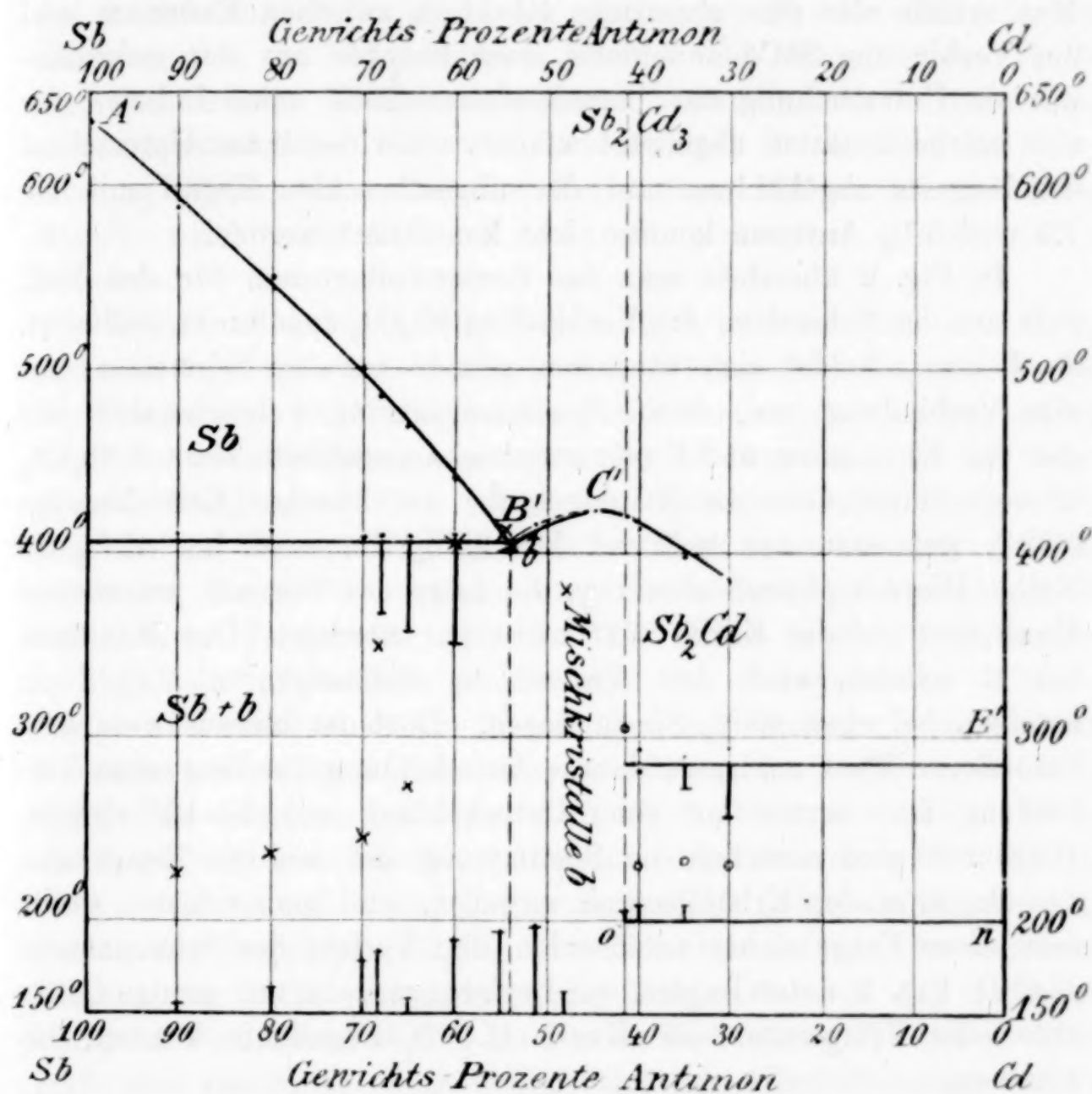


Fig. 2.

beiden Verzögerungen auf der Abkühlungskurve nicht voneinander unterschieden werden.

Die Löslichkeitskurve der Verbindung $SbCd$ schneidet die des Antimons im eutektischen Punkte B bei 60 % Antimon und 455°. Diese eutektische Temperatur liegt um etwa 50° höher als die entsprechende Temperatur, wenn an Stelle der stabilen Verbindung $SbCd$ sich die nicht stabile Verbindung Sb_2Cd_3 ausscheidet. Schließlich

finden sich auf den Abkühlungskurven von 30—5 % Sb noch Haltepunkte von kleiner Zeitdauer, deren Temperatur in Fig. 1 durch Kreise kenntlich gemacht worden ist. Da die Zeitdauer dieser Haltepunkte (auf der Horizontalen *on* aufgetragen) bei keiner der im Diagramm vorkommenden Kristallarten ein Maximum hat, so handelt es sich hier wohl nicht um eine heteromorphe Umwandlung. Man müßte also eine chemische Reaktion zwischen Kadmium und der Verbindung SbCd annehmen, doch konnten aus der mikroskopischen Untersuchung der betreffenden Schliffe keine Indizien für eine solche Reaktion abgeleitet werden. Ein deutlicher Unterschied der langsam abgekühlten und der abgeschreckten Reguli mit 10, 7.5 und 5 % Antimon konnte nicht konstatiert werden.

In Fig. 2 übersieht man das Zustandsdiagramm für den Fall, daß aus den Schmelzen die Verbindung Sb_2Cd_3 spontan kristallisiert. Auch hier scheidet sich wiederum primär aus den Schmelzen nur eine Verbindung aus, deren Zusammensetzung wahrscheinlich mit der von KURNAKOW und KONSTANTINOW angegebenen Formel Sb_2Cd_3 übereinstimmt, denn die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation (292°), gemessen bei 26.3 und bei 35 % Sb, wird bei 41 % Sb Null. Hiermit stimmt allerdings die Lage des von mir gefundenen Maximums auf der Kurve $B'C$ nicht gut überein. Das Maximum bei C scheint, nach dem Verlauf der Schmelzkurve $B'CD'$ zu urteilen, bei etwa 45 % Sb zu liegen. Doch ist hierauf wohl kein besonderer Wert zu legen, da die Ausscheidung der fraglichen Verbindung fast immer mit einer Unterkühlung von $5-10^\circ$ eintritt. Hierdurch wird natürlich die Bestimmung der wahren Temperatur des Beginnes der Kristallisation unsicher, und man müßte, wollte man diese Frage sicher entscheiden, den Verlauf der Schmelzkurve $B'CD'$ Fig. 2 unter Impfen mit Legierungen, die nur wenige Grade unter die Temperatur der Kurve $B'CD'$ abgekühlt würden, bestimmen.

Die Verbindung Sb_2Cd_3 bildet mit Antimon eine Reihe von Mischkristallen, die von 42 % bis ca. 52 % Sb reicht. Die Gründe für die Existenz dieser Reihe von Mischkristallen sind die folgenden: Erstens sind die Abkühlungskurven der Schmelzen mit 42, 45 und 48 % Sb in bezug auf die Kristallisation aus der Schmelze einander ähnlich, indem sie sich untereinander und von der Abkühlungskurve der Verbindung Sb_2Cd_3 kaum unterscheiden. Hieraus ist zu schließen, daß die Kurve $C'b$, welche die Zusammensetzung der sich aus den Schmelzen ausscheidenden Mischkristalle angibt, der

Kurve des Beginnes der Kristallisation $B' C'$ sehr nahe liegt. Zweitens erhält man beim Abschrecken der Reguli mit 42, 48 und 52 % Sb von 400° an in Wasser Konglomerate, die aus unter sich homogenen Kristallen bestehen. Hierbei wird die im folgenden zu besprechende Reaktion zwischen der Verbindung Sb_2Cd_3 und Sb übersprungen. Diese Reihe von Mischkristallen erstreckt sich also von der Verbindung Sb_2Cd_3 bis zum gesättigten Mischkristall, dessen Konzentration ca. 52 % Antimon beträgt. Die Kristalle dieser Reihe sind bei niederen Temperaturen nicht beständig. Es tritt in denselben spontan aller Wahrscheinlichkeit nach die Bildung der Verbindung $SbCd$ ein. Dieselbe Verbindung bildet sich in allen Reguli, welche aus Antimon und dem gesättigten Mischkristall b bestehen.

Bei der Abkühlung aller Legierungen zwischen 100 und 42 % Antimon tritt spontan ein erheblicher Wärmeeffekt auf, durch den die Temperatur im Maximum bis auf 50° momentan ansteigt. Der Eintritt dieses Temperatursprunges, der im Diagramm für die Temperatur des Beginnes des plötzlichen Sprunges durch Kreuze angegeben ist, ist recht unregelmäßig. Man bemerkt, daß im allgemeinen dieser Temperatursprung mit steigendem Antimongehalt bei tieferer Temperatur eintritt. Die Höhe dieser Temperatursprünge, die angenähert proportional der freiwerdenden Wärmemenge und somit auch der Menge der untereinander reagierenden Kristallarten ist, ist auf der Konzentrationsachse aufgetragen. Man sieht, daß dieselben bei etwa 53 % Sb ihr Maximum haben. Hieraus folgt, daß sich bei dieser Reaktion die Verbindung $SbCd$ bildet. Ferner trat einmal in der Legierung mit 55 % Sb, als die Kristallisation der Verbindung Sb_2Cd_3 noch nicht beendet war, die spontane Bildung von $SbCd$ ein, wodurch die Temperatur von der Schmelzkurve der Verbindung Sb_2Cd_3 auf die der Verbindung $SbCd$ stieg. Man muß also annehmen, daß erstens aus den Mischkristallen von 42 bis 52 % Sb spontan sich die Verbindung $SbCd$ bildet, indem ein kadmiumreicheres Eutektikum hinterbleibt, und daß zweitens in den Legierungen mit 52—100 % Sb aus dem gesättigten Mischkristall b , dessen Zusammensetzung mit derjenigen der Verbindung $SbCd$ sehr nahe übereinstimmt, die Verbindung $SbCd$ sich unter Austritt einer geringen Menge Cd bildet.

Die mikroskopische Untersuchung scheint diese Schlüsse zu bestätigen. Nach Eintritt des Temperatursprunges sieht man auf den Schliffflächen der Reguli von 100—42 % Sb, daß die großen homo-

genen Polygone des gesättigten Mischkristalls in viele sehr erheblich kleinere Polygone, die durch ziemlich breite, tief geätzte Konturen voneinander getrennt sind, zerfallen sind. Die diesen Polygonen entsprechenden Kristalle sind offenbar die Verbindung SbCd , die uns aber hier in einer anderen Form entgegentritt als nach ihrer primären Ausscheidung aus der Schmelze. Primär aus der Schmelze ausgeschieden sind die Kristalle der Verbindung SbCd lange, makroskopisch sichtbare Säulen, nach ihrer Bildung aus den Mischkristallen mikroskopische Polyeder. Ob diese beiden Formen kristallographisch voneinander verschieden sind, läßt sich natürlich nicht entscheiden. Wir mußten auf Grund der Abkühlungskurven annehmen, daß die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls b sich von der Zusammensetzung der Verbindung nicht merklich unterscheidet. Diese Annahme wird durch die Beobachtung bestätigt, daß die Säume um die Polygone herum von b aus nach Sb_2Cd_3 hin breiter werden.

Zusammenfassung.

Antimon und Kadmium bilden also zwei Verbindungen miteinander, von denen die eine, die absolut stabile, die Formel SbCd und die andere nicht stabile wahrscheinlich die Formel Sb_2Cd_3 hat. Die Verbindung Sb_2Cd_3 und die ihr zugehörige Reihe von Mischkristallen scheidet sich spontan aus allen Schmelzen von 30—100 % Sb aus. Das Endglied dieser Reihe von Mischkristallen, der gesättigte Mischkristall b mit 53 % Sb , ist in allen spontan kristallisierten Konglomeraten von 100—53 % Sb neben primär ausgeschiedenem Antimon vorhanden. Von 50—8 % Antimon wurde nie die spontane Kristallisation der Verbindung Sb_2Cd_3 beobachtet, sondern es kristallisierte immer aus diesen Schmelzen die absolut stabile Verbindung SbCd in ihren charakteristischen langen Säulen. Bei schneller Abkühlung (Abschreckung) gelingt es, diese Verbindung Sb_2Cd_3 und ihre Mischkristalle auch in den antimonreicheren Reguli mit mehr als 42 % Sb zu fixieren.

Impft man die Schmelzen von 100—30 % Antimon mit dem Pulver derselben langsam abgekühlten Schmelze, so erhält man durchweg die langen charakteristischen Säulen der Verbindung SbCd .

Die Legierungen von 100—42 % Sb kann man in drei verschiedenen Formen darstellen. Erstens erhält man nach dem Impfen

Konglomerate von Antimon und der Verbindung SbCd , zweitens kann man nach spontaner Kristallisation und Abschrecken von etwa 400° die Mischkristalle von Sb und Sb_2Cd_3 resp. Konglomerate, bestehend aus dem gesättigten Mischkristall b und Antimon, erhalten und drittens bekommt man nach langsamer Abkühlung Konglomerate von Kristallen der Verbindung SbCd und Antimon.

Zum Schluß sei mir gestattet, Herrn Professor TAMMANN für seinen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1906

Die Chromate von Quecksilber, Wismut und Blei.

Von

ALVIN J. COX.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Wenn neutrale Salze hydrolysiert werden, ist die Reaktion umkehrbar; das neutrale Salz liefert durch Hydrolyse eine saure oder alkalische Lösung als ein Gleichgewichtsprodukt. Ein neutrales Chromat eines Schwermetalles gibt eine saure Lösung. Nach Erreichung des Gleichgewichtes bei konstanter Temperatur muß die saure Lösung eine bestimmte Konzentration annehmen.

Es ist bereits gezeigt worden², daß sich in den Handbüchern der Chemie eine große Anzahl von Salzen nach Angabe der älteren Literatur verzeichnet finden, welche in Wirklichkeit nicht existieren. Es gab früher keinen theoretischen Gesichtspunkt, der es ermöglichte, zwischen einer chemischen Verbindung und einem Gemisch zu unterscheiden. Infolgedessen sind in der Literatur viele Gemische als homogene Stoffe beschrieben worden.

In der früheren Mitteilung waren nur neutrale und basische Salze untersucht worden. Von den sauren Salzen der Schwermetalle sind einige überhaupt noch nicht, andere nur wenig erforscht. Die Phasenregel ist gleichfalls zur Identifizierung und Isolierung dieser Verbindungen anwendbar.

In der vorliegenden Untersuchung sollten die Bedingungen ermittelt werden, unter denen die Chromate von Blei, Quecksilber und Wismut existenzfähig sind, sowie die Grenzen des Existenzgebietes dieser Verbindungen. Das spezifische Gewicht der wässerigen Lösungen von Chromtrioxyd (CrO_3) von bestimmtem Prozentgehalt ist von ZETTNOW³ festgestellt worden. Seine Zahlen sind zwischen 9.7° und 35° bestimmt; bei den meisten Versuchen jedoch lag die

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² A. J. Cox, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 146.

³ ZETTNOW, *Pogg. Ann.* **143** (1871), 474; *J. B.* **1871**, 302.

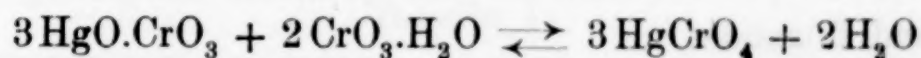
Temperatur zwischen 18° und 22°, was wir als gewöhnliche Zimmertemperatur betrachten können. Er macht die folgenden Angaben über eine gesättigte wässrige Lösung von Chromsäure:

% CrO ₃	Spez. Gew.	G-Mol. im Liter	Temp.
62.23	1.7028	10.6	Zimmertemp.

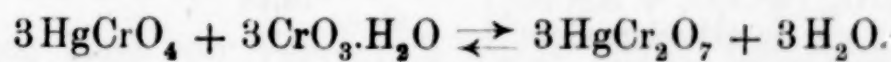
Meine Versuche ergaben folgende Werte:

63.2 (gesättigt)	1.708	10.8	25°/4°
60	1.667	10	25°/4°

Betrachtet man die Systeme, welche sich aus den 3 Komponenten HgO, CrO₃ und Lösung aufbauen lassen, so kommt man zu folgenden Gleichgewichten



welche durch Verfolgung der Hydrolyse des neutralen Chromates untersucht worden sind.¹ Diesen beiden kann man die folgende Reaktion hinzufügen:



Bei jeder Reaktion dieser Art besteht ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Faktoren: der Tendenz zur Hydrolyse und der Tendenz zur Bildung von Komplexsalzen. Beide Faktoren hängen von der Konzentration der Säure ab; der erstere nimmt ab, der letztere nimmt zu mit der Konzentration der Säure. Ist ein System im Gleichgewicht, so heben sich beide Faktoren auf; sobald aber der eine der Faktoren etwas überwiegt, findet eine Reaktion statt.

Die Möglichkeit zur Bildung saurer Chromate der Schwermetalle wird nur durch die Löslichkeit der Chromsäure begrenzt. Der Versuch hat gezeigt, daß die Tendenz des Quecksilberbichromats zur Hydrolyse und seine Bildungstendenz aus den Komponenten bei 25° sich gerade ausgleichen, wenn die Konzentration der Chromsäure sehr nahe beim Sättigungspunkt liegt. Würde dieser Wert größer sein als die Sättigungskonzentration, so könnte ein saures Chromat nicht existieren.

¹ Cox, *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 146.

Experimenteller Teil.

Alle hier beschriebenen Versuche wurden bei 25° durch Schütteln in einem elektrisch geheizten und elektrisch regulierten Thermostaten¹ ausgeführt.

Folgende Abkürzungen werden in den Tabellen benutzt:

W = Menge des angewandten Wassers in ccm;

t = Schütteldauer in Tagen;

G = ccm der Lösung, die für die Analyse entnommen wurden;

R = Differenz zwischen der Anzahl ccm bei Beginn und der für die Analyse verwendeten ccm;

R' = R korr. für die Volumenänderung, welche hervorgerufen wird durch Zusatz oder Entfernung von CrO_3 aus der Lösung während der Versuche.

Die für 25°/4° berechneten und in dieser Mitteilung benutzten Zahlen sind folgende:

	g-Mole CrO_3 im Liter	1 ccm enthält g Wasser
Gesättigte H_2CrO_4	10.8	0.63
$(\text{H}_2\text{O}.\text{HgO})\text{CrO}_3[\text{CrO}_3 + \text{HgCr}_2\text{O}_7]$ [im Gleichgewicht]	11.42	0.606
$(\text{H}_2\text{O}.\text{HgO})\text{CrO}_3[\text{HgCr}_2\text{O}_7 + \text{HgCrO}_4]$ [im Gleichgewicht]	10.46	0.648
$(\text{H}_2\text{O}.\text{Bi}_2\text{O}_3)\text{CrO}_3[\text{Bi}_2\text{O}_3.4\text{CrO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3.2\text{CrO}_3]$ [im Gleichgewicht]	7.8	0.747
$(\text{H}_2\text{O}.\text{PbO})\text{CrO}_3[\text{PbCr}_2\text{O}_7 + \text{PbCrO}_4]$ [im Gleichgewicht]	6.87	0.78
$(\text{H}_2\text{O}.\text{PbO})\text{CrO}_3[\text{CrO}_3 + \text{PbCr}_2\text{O}_7]$ [im Gleichgewicht]	10.8	0.63

n = Titrationswert von 1 ccm der Lösung in ccm von 0.1.n- FeSO_4 ;

m = Gramm-Mole CrO_3 im Liter;

Hg, Bi, Pb usw. = Gramme Hg, Bi Pb usw. in 1 ccm Lösung.

Hg', Bi' usw. = Gramm-Mole Hg, Bi usw. im Liter.

q = Verhältnis von HgO , Bi_2O_3 usw. zum Säurerest in der festen Phase.

Analysenmethode.

Die untersuchten Chromate waren mit Ausnahme von Bleichromat alle in Schwefelsäure löslich. Die Chromsäure konnte deswegen durch Titration mit Ferrosulfat bestimmt werden, wobei Kaliumferrieyanid als Indikator diente.

¹ S. W. YOUNG, *Am. Chem. Soc.* **23** (1901), 327.

Die Chromate von Blei sind in Natriumhydroxyd löslich. Zu einer solchen Lösung wurde ein Überschufs von Ferrosulfat hinzugefügt, die Lösung dann mit Schwefelsäure angesäuert und die Titration mit titrierter Kaliumbichromatlösung beendet.¹

Die anderen Metalle wurden als Sulfide gefällt und gewogen.²

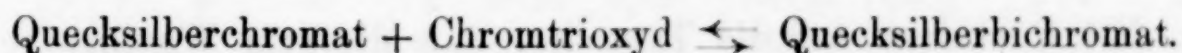
Merkuribichromat.

Bei zwei vorläufigen Versuchen wurde $\frac{1}{10}$ g-Mol. HgO (KAHLBAUMS Präparat), $\frac{43}{100}$ g-Mol. CrO₃ und 25 ccm einer gesättigten Chromsäurelösung, sowie ein $\frac{1}{10}$ g-Mol. HgO, $\frac{2}{10}$ g-Mol. CrO₃ und 25 ccm einer gesättigten Chromsäurelösung in einer Flasche von 50 ccm Inhalt geschüttelt.³ Die Zahlen und Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 1.

Nr.	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>G</i>	<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>n</i>	<i>m</i> ⁴	spez. Gew.
1	1	0	5	20	21.2	343	11.43	1.8888
2	2	0	5	20	21.2	342	11.41	1.888

Zu dem Rest von Versuch 2 wurde soviel neutrales Merkurichromat⁵ hinzugefügt, daß sich die freie Säure die mehr vorhanden war, als der Gleichgewichtskonzentration entsprach, mit ihm zu Quecksilberbichromat vereinigen konnte. Das Ergebnis war weitere Bildung von saurem Chromat nach folgendem Schema:



Die Zahlen und Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Aus den angeführten Zahlen sehen wir, daß die soeben erwähnte fragliche Reaktion im Gleichgewicht ist, wenn die Lösung 10.46 g-Mol. Chromtrioxyd ($[\text{H}_2\text{O}(\text{HgO})\text{CrO}_3]$) im Liter enthält, d. h.

¹ Dies Verfahren kann leicht zu einer volumetrischen Bestimmung von Blei verwendet werden.

² TREADWELL-HALL, Quant. Analyse II, S. 133. 141.

³ Es resultierten gesättigte Lösungen von CrO₃, die gleichzeitig mit Merkuribichromat gesättigt waren, mit anderen Worten Lösung im Gleichgewicht mit fester Chromsäure und festem Quecksilberbichromat.

⁴ Gramm-Mole $[\text{H}_2\text{O}(\text{HgO})\text{CrO}_3]$.

⁵ GEUTHER, Ann. Chem. 106, 244. — Cox, l. c. S. 150.

Tabelle 2.

Nr.	Gew. d. zugefügten HgCrO ₄ in g	t	G	R	R'	n	m	Hg	Hg'	q HgO:CrO ₃
				21.2						
1	25	1	2	19.2	18.4	fl. Phas. ↑ konst. 313.7	10.46			3:3.8 ↑ 2 feste Phasen
2	8	2	2	16.2	16.4	↓ 313.8	10.46	0.1517	0.7585	3:3.6 ↓

bei dieser Konzentration wird die Tendenz zur Hydrolyse gerade durch die Tendenz zur Bildung des Komplexsalzes aufgehoben.

Mit diesen Daten war die Herstellung und Identifizierung von Merkuribichromat nicht schwierig. Als Ausgangsmaterial wurde der Rest von Versuch 1, Tab. 1, verwendet. Die obenstehende Flüssigkeit wurde abgossen und die festen Stoffe, aus saurem Merkuribichromat und freier Chromsäure bestehend, wurden mit einer Lösung der angegebenen Konzentration, nämlich 10.46 g Mol CrO₃([H₂O.(HgO)]CrO₃) im Liter gewaschen, bis alle freie Chromsäure entfernt war, d. h. bis die Waschflüssigkeit ihren Chromsäuregehalt beim Schütteln mit dem festen Stoff nicht weiter vermehrte. Das Salz hatte eine tiefkarmoisinrote Farbe. Zum Trocknen wurde es zwischen Tonplatten gepresst und bei 65° getrocknet. Bei der Analyse gab diese Substanz die folgenden Resultate:

Gefunden:
CrO₃ 50.2 %

Berechnet für HgCr₂O₇:
48.1 %.

Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die zum Waschen verwendete Flüssigkeit fast eine gesättigte Lösung von Chromsäure ist, scheint das etwas zu hohe Resultat erklärlich.

Es wurden dann die Konzentrationen der Chromsäurelösungen ermittelt, welche zwischen den Konzentrationen liegen, die den hydrolytischen Dissoziationsdrucken von Chromsäure aus Merkuribichromat und neutralem Chromat entsprechen.

In ein Gefäß von 90 ccm Inhalt wurden 33.79 g CrO₃ und 25.9 g HgO (KAHLBAUM) gebracht und 30 ccm einer an Quecksilberbichromat und Chromsäure nach Versuch 1, Tabelle 1, gesättigten Lösung hinzugefügt. Zahlen und Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle vereinigt.

Nach Versuch 13 aus Tabelle 3 wurde etwas von dem festen Stoff, der ein Pulver von helloranger Farbe war, isoliert, zwischen

Tabelle 3.

Nr.	W	t	G	R	R'	n	m	Hg	Hg'	q HgO:CrO ₃
1	0			30	30	fl. Phas. ↑ konst. 342.3	11.41			3: >6 feste ↑ Phasen
2	5	1	5	30	33.3	fl. Phas. ↓ konst. 342.0	11.40			3: >6 feste ↓ Phasen
						fl. Phas. ↑ konst. 11	10.46			3: 6 feste ↑ Phasen
						fl. Phas. ↓ konst. 10.46				3: 6 feste ↓ Phasen
3	5	³ / ₄	5	30	34.2	fl. Phas. ↑ konst. 310.8	10.36			3: 5.50 feste ↑ Phasen
4	5	2	5	30	37	fl. Phas. ↓ konst. 313.0	10.43	0.1517	0.7585	3: 3.16 feste ↓ Phasen
5	2	2	5	27	34.2	↑ 297.0	9.90			3: 3
6	0	2	5	22	29.2	↑ 296.8	9.89			3: 3
7	15	2	10	27	34.2	↑ 201.9	6.73			3: 3
8	10	2	5	32	39.2	↑ 156.0	5.20			3: 3
9	10	4	5	37	44.2	↑ 124.8	4.16			3: 3
10	20	1	5	52	59.5	↑ 87.0	2.90			3: 3
11	20	4	30	42	49.2	↑ 62.4	2.08			3: 3
12	20	1	15	47	54.2	↑ 43.5	1.45			3: 3
13	20	1	10	57	64.2	↓ 30.8	1.035			3: 3

Die Tabelle wird fortgesetzt mit d. bereits veröffentlichten ² Zahlen v. 50⁰

50	3	5	45	↑	30.01	1.006	0.0203	0.1	3: 3
5	1	5	45	↑	27.06	0.907	0.0185	0.092	3: 3
10	1	5	50	↑	22.11	0.740	0.0145	0.072	3: 3
5	1	5	50	↑	20.39	0.683	0.0142	0.071	3: 3
5	2	5	50	↑	18.48	0.620	0.0132	0.066	3: 3
5	2	5	50	↑	17.41	0.583	0.0122	0.061	3: 3
5	1	5	50	↑	16.29	0.546	0.0111	0.055	3: 3
5	1	5	50	↑	15.58	0.522	0.0101	0.050	3: 3
5	1	5	50	↓	14.91	0.499	0.0098	0.049	3: 3

stabil
Zusammensetzung ↑
Phase konstanter Zusammensetzung ↑
labil
1 feste Phase ↓
Mengenverhältnis

28.3	0.5	18.3	10	flüssige Phase ↑	20.85	0.699	—	0.0745	3: 2.49 in
10	2	10	10	↑	21.50	0.720	—	0.0745	3: 2.22
10	1	10	10	↑	22.03	0.737	—	0.0745	3: 1.95
10	1	10	10	↑	20.85	0.698	—	0.0745	3: 1.68
10	3	5	15	↑	21.02	0.705	—	0.0745	3: 1.39
10	2	10	15	↓	21.39	0.716	0.0149	0.0745	3: 1.15

↑ 2 feste Phasen in
wechselndem
Mengenverhältnis

¹ Der Wert von n und m ist etwas abhängig von t . Diese Reaktion erreicht ihr Gleichgewicht ziemlich langsam.

² Z. anorg. Chem. 40 (1904), Tabelle 7, S. 158, Tabelle 2, S. 152.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	W	t	G	R	R'	n	m	Hg	Hg'	q	
										HgO : CrO ₃	
	10	2	5	20	flüss. Phase variabel ↑ ↓	17.29	0.580	0.0102	0.0510	3 : 1	↑ 1 feste Phase konst. Zusammensetzung ↓
	10	2	5	25		11.10	0.371	0.0045	0.0225	3 : 1	
	5	4	5	25		9.14	0.306	0.0030	0.0150	3 : 1	
	5	2	5	25		7.58	0.254	0.00240	0.0120	3 : 1	
	15	2	10	30		4.58	0.154	0.00072	0.0036	3 : 1	
	60	3	40	50		1.31	0.0440	0.00020	0.0010	3 : 1	
	50	3	75	25		0.43	0.0144	0.00010	0.0005	3 : 1	
	75	3	70	35		0.14	0.0047	0.00003	0.00015	3 : 1	
	70	5	105	0		0.041	0.00137	—	—	3 : 1	
	110	2	110	0	fl. Phas. konst. ↑ ↓	0.0036	0.00012	—	—	3 : 0.9994	↑ 2 feste Phasen ↓
	110	3	—	—		0.0036	0.00012	—	—	3 : 0.9988	

Tonplatten geprefst und sorgfältig getrocknet. Er gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Gefunden:
CrO₃ 31.6 %

Berechnet für HgCrO₄:
31.66 %.

Es bleibt somit kein Zweifel über seine Zusammensetzung sowie die Identität mit den bei den anderen Versuchen benutzten Stoffen.

Der hydrolytische Dissoziationsdruck von CrO₃ für neutrales Quecksilberchromat bei 25° beträgt 0.456 g-Mol. für 1 Liter. Das basische Quecksilberchromat der Zusammensetzung 3HgO.CrO₃ ist ein dunkelrotes Pulver.

Zeichnet man die Resultate von Tab. 3 auf, so erhält man die folgende Kurve (Fig. 1).

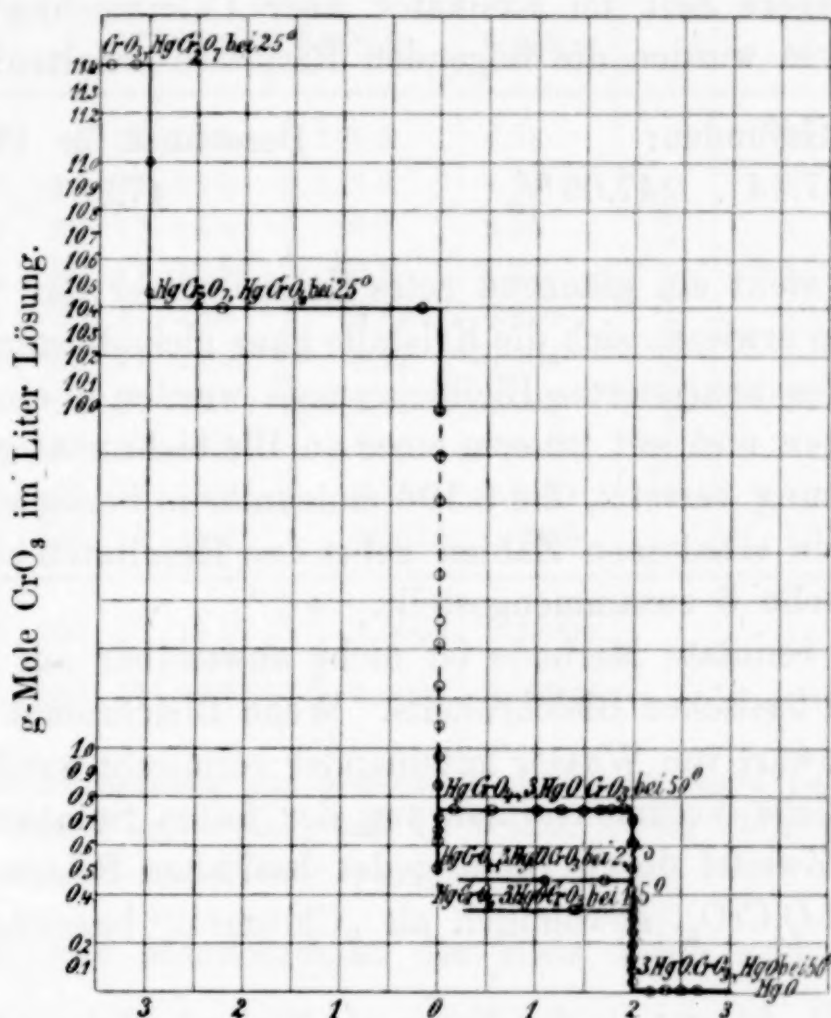
Bleibichromat.

Es ist bereits gezeigt worden, daß sich das Bichromat aus Chromat und freier Chromsäure bildet. Gelöste Bichromate sind im allgemeinen stark sauer gegen Lackmus und wirken auf manche Substanzen wie starke Säuren. Dies ergibt sich auch aus der bekannten Tatsache, daß aus einer Bichromatlösung manche Monochromate ausgefällt werden können.¹ Durch Zusatz von Wasser zu solcher Lösung bildet sich sehr oft ein Niederschlag eines basischeren Salzes. Es ist klar, daß in der Lösung nicht nur Bichromationen,

¹ ABEGG und COX, *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 725.

sondern auch Monochromationen und demnach freie Chromsäure vorhanden sein muß. Diese allgemeine Bemerkung findet eine gute Illustration in dem Bleibichromat. In der Literatur findet sich die Angabe „mit Wasser zersetzt sich Bleibichromat unter Bildung von Bleichromat“.¹

Bleibichromat wurde hergestellt durch Mischen von 1 g-Mol. Bleioxyd mit $2\frac{1}{2}$ g-Mol. Chromsäureanhydrid und soviel gesättigter Chromsäurelösung, daß sich die Masse leicht verreiben liefs.



Zunehm. Azidität d. fest. Phase \leftarrow Neutral \rightarrow Zunehm. Basizität d. fest. Phase
 $(3\text{HgCrO}_4 + x\text{CrO}_3)$ Fig. 1. $(3\text{HgCrO}_4 - x\text{CrO}_3)$

Das so gebildete Bleibichromat wurde mit der überschüssigen Chromsäure und einer gesättigten Chromsäurelösung im Thermostaten geschüttelt, um so die Gleichgewichtskonstante des Systems $\text{PbCr}_2\text{O}_7 - \text{CrO}_3$ zu erhalten. Die Zahlen und Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Vorläufige Versuche zeigten, daß Bleibichromat in einer siebenfach molekularen Lösung von Chromsäurelösung beständig ist. In reinem Zustande wurde das Salz erhalten durch Auflösen der überschüssigen

¹ PREIS und RAYMANN, Ber. 13 I, 340.

Tabelle 4.

Nr.	<i>t</i>	<i>W</i>	<i>G</i>	<i>R</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	Pb	spez. Gew.	<i>q</i>
									PbO : CrO ₃
1	1.5	—	5	—	323.7	10.79	klein	1.716	1 : < 2

Chromsäure und Auswaschen mit siebenfach molekularer Chromsäurelösung. Das Salz wurde sorgfältig zwischen Tonplatten geprefst und blieb längere Zeit im Exsikator über Calciumchlorid stehen. Bei der Analyse wurden die folgenden Resultate erhalten:

Gefunden:			Berechnet für PbCr ₂ O ₇ :	
CrO ₃	47.14	47.09 %		47.33 %

Das Salz stellt ein glänzend rotes Kristallpulver dar und unter dem Mikroskop erwiesen sich die Kristalle ganz gleichförmig und rein.

25.00 g des analysierten Bleibichromats wurden in eine 40 ccm-Flasche gegeben und mit 20 ccm einer an Bleibichromat gesättigten Chromsäurelösung versetzt, die 8.196 molekular in bezug auf Chromsäure war. Die erhaltenen Zahlen nebst den Resultaten sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt.

Die hier benutzte Methode ist nicht anwendbar auf die Identifizierung des basischen Bleichromats. Wenn Bleichromat und Bleioxyd in Gegenwart von Wasser miteinander vermischt werden, findet eine beträchtliche Volumenvermehrung der festen Substanzen statt, welche ohne Zweifel durch Bildung des basischen Salzes — wahrscheinlich 2PbO.CrO₃, gewöhnlich als „Chromrot“ bezeichnet — bedingt ist.

3PbO.CrO₃ kommt in der Natur als Mineral, Melanochroit oder Phönikochroit, vor und ist auch von HERMANN¹ beschrieben worden.

Nach Versuch 12 von Tabelle 5 wurde etwas von dem festen Stoff herausgenommen, zwischen Tonplatten geprefst und sorgfältig getrocknet. Folgendes waren die Analysenergebnisse:

Gefunden:			Berechnet für PbCrO ₄ :	
CrO ₃	30.81	30.85 %		30.99 %

Beim Aufzeichnen der Resultate von Tabelle 4 und 5 erhält man die folgende Kurve (Fig. 2), die endgültig zeigt, daß zwischen dem

¹ Pogy. Ann. 28, 162.

Tabelle 5.

Nr.	W	t	G	R	R'	n	m	Pb ¹	q	
									PbO : CrO ₃	
1	0	2	1	19	19	fl. Phas. ↑ ↓ variab.	245.9	8.196		1 : 2 1 feste Phase ↑ ↓ Phase
2	4	2	1	22	22.1	fl. Phas. ↑ ↓ konst.	206.0	6.865		1 : 1.96 2 feste Phasen ↑ ↓ Phasen
3	6	2	1	27	28.8	fl. Phas. ↑ ↓ konst.	206.0	6.865		1 : 1.08 2 feste Phasen ↑ ↓ Phasen
4	4	20	4	27	28.9	↑	181.2	6.04	Unbestimmbar klein	1 : 1
5	6	5	11	22	23.9	↑	147.0	4.90		1 : 1
6	15	1	20	17	18.9	↑	88.5	2.95		1 : 1
7	25	1	25	17	18.9	↑	36.6	1.22		1 : 1
8	25	1	25	17	18.9	↑	14.82	0.494		1 : 1
9	25	2	25	17	18.9	↑	6.12	0.204		1 : 1
10	25	1	25	17	18.9	↑	2.46	0.082		1 : 1
11	25	1	25	17	18.9	↑	1.02	0.034		1 : 1
12	25	1	25	17	18.9	↑	0.38	0.0127		1 : 1
13	500	1	500	17	18.9	↓	0.0015	0.0005		1 : 1
14	500	2	500	17	18.9	fl. Phas. ↑ ↓ konst.	0.0006	0.00002		1 : >1 2 feste Phasen ↑ ↓ Phasen
15	500	2	500	17	18.9	fl. Phas. ↑ ↓ konst.	0.0006	0.00002		1 : >1 2 feste Phasen ↑ ↓ Phasen

¹ Nach Berechnung aus Messungen des elektrischen Leitvermögens von PbCrO₄ + Wasser ergibt sich, daß 1 l Wasser 0.2 mg PbCrO₄ bei 18° C löst. KOHLRAUSCH und ROSE, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 241.

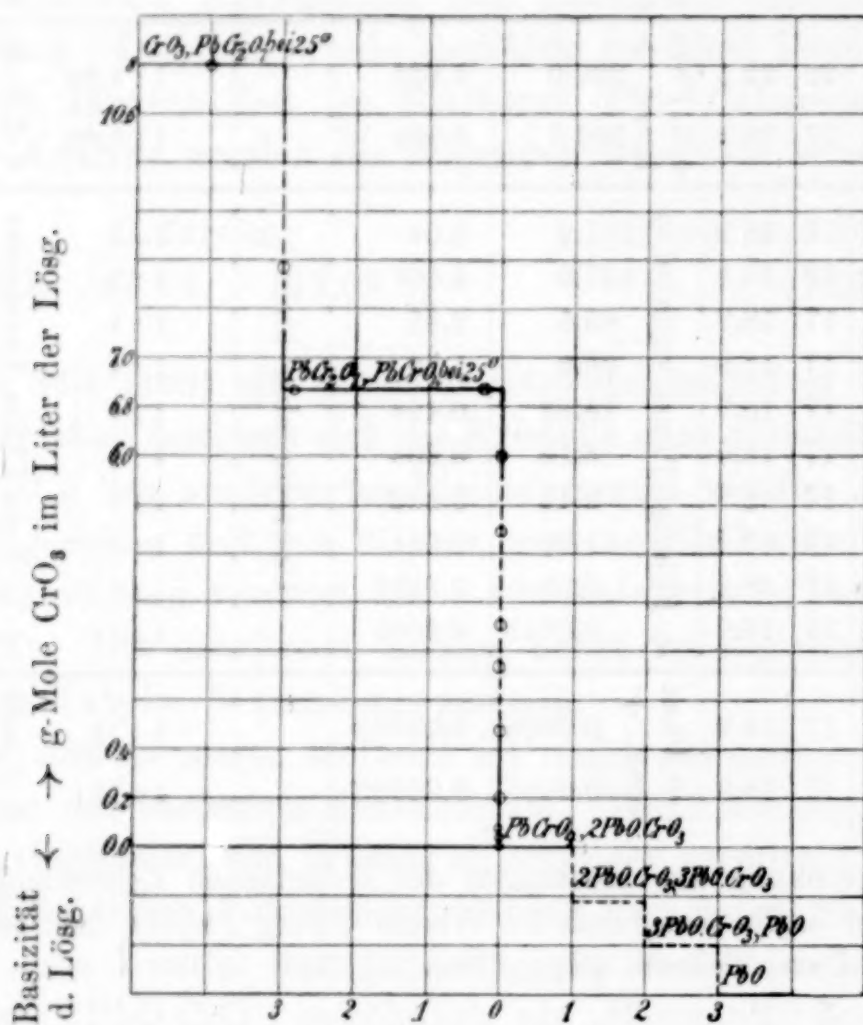
Bichromat und Monochromat des Bleis keine andere Verbindung existiert.

Wismutchromat.

Neutrales Wismutchromat ist nicht bekannt. Es existiert ein Salz, das $\frac{1}{3}$ weniger Chromsäure enthält als das neutrale Chromat und ein anderes, welches $\frac{1}{3}$ Chromsäure mehr enthält. Das letztere, das chromsäurereichste der bekannten Wismutchromate, wurde hergestellt durch Zusammenreiben von Bi₂O₃ und CrO₃ in einem etwas kleinerem Molekularverhältnis als 1:4 und mit so viel gesättigter Chromsäurelösung, daß eine Paste entstand. Durch vorsichtigen Wasserzusatz war es nachher möglich, die freie Chromsäure aufzulösen und damit eine Chromsäurekonzentration zu erreichen, mit der sich das Wismutsalz in Gleichgewicht befand. Diese Konzen-

tration ist bei Zimmertemperatur etwas kleiner als 8 g-Mol. im Liter, entspricht also einer Lösung vom spez. Gew. 1.5.

Ein Teil des in der beschriebenen Weise dargestellten Salzes wurde aus der achtfach molekularen Chromsäurelösung auf eine Tonplatte gebracht, blieb 24 Stunden stehen und wurde schliesslich getrocknet und analysiert. Besondere Massregeln, die Probe von



Zunahme x d. Azidität d. fest. Phase \leftarrow Neutral \rightarrow Zunahme x d. Basizität d. f. Phase
 $(3\text{PbCrO}_4 + x\text{CrO}_3)$ Fig. 2. $(3\text{PbCO}_3 - x\text{CrO}_3)$

Mutterlauge zu befreien, wurden nicht eingehalten und infolgedessen fielen die Chromsäurewerte etwas zu hoch aus. Sie besitzen jedoch ein besonderes Interesse im Hinblick auf die „Notiz über die Wirksamkeit des Trocknens mit der Zentrifuge“¹, wenn man sie mit zwei anderen unten angeführten Analysen desselben Salzes vergleicht.

Die folgenden Zahlen wurden erhalten:

	Gefunden:		Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$:
CrO_3	46.6	46.8 %	46.3 %

¹ T. W. RICHARDS, *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 104.

Um den hydrolytischen Dissoziationsdruck der Chromsäure aus $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ zu bestimmen, wurden 20 g des analysierten Salzes mit 25 ccm der Mutterlauge geschüttelt, welche in bezug auf Chromsäure 7.5 molekular war. Die Zahlen und Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 6.

Nr.	W	t	G	R	R	n	m	Bi	Bi'	q		
										Bi ₂ O ₃ : CrO ₃		
1	0	1	1	24	24 ¹ / ₄	fl. Phas. ↑ konst. ↓	232.2	7.74	0.016	0.04	1 : 3.4	↑ feste Phasen ↓
2	0	2	1	23	23 ¹ / ₄		233.8	7.794	0.016	0.04	1 : 3.3	
3	10		0	23	34 ¹ / ₂						1 : 2	

Da das Salz vollständig nach der Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3 + 2\text{CrO}$ hydrolysiert war, wurden 8 g Chromsäure hinzugefügt, so daß man sich dem Gleichgewicht von der anderen Seite näherte, die durch die Gleichung: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3 + 2\text{CrO}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ wiedergegeben ist.

4 | 0 | 3¹ | 1 | — | $36\frac{1}{2}$ | 234.0 | 7.80 | 0.016 | 0.04 | 1 : 2.5

¹ Durch eine Reihe von Versuchen war festgestellt worden, daß das Gleichgewicht in 48 Stunden erreicht wird. Um jedoch vollständig sicher zu gehen, wurde im allgemeinen 3 Tage lang geschüttelt.

Der hydrolytische Dissoziationsdruck der Chromsäure aus $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ entspricht einer 7.794—7.80 molekularen Chromsäurelösung. Mit Hilfe dieser Zahl war es möglich, ganz reines $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ zu erhalten. 25 g des analysierten Salzes und 22 ccm einer bei 25° gesättigten Chromsäurelösung, die 10.76 molekular war, wurden in eine 50 ccm-Flasche gebracht und geschüttelt. Zahlen und Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 7.

Nr.	W	t	G	R	n	m	Bi	Bi'	q		
									Bi ₂ O ₃ : CrO ₃		
1	0	6	2	20	fl. Phas. ↑ variab. ↓	335.4	11.17	0.04	0.1	1 : 4	↑ feste Phase
2	5	3	2	23		267.8	8.93	—	—	1 : 4	
3	3	3	1	25		237.4	7.92	0.016	0.04	1 : 4	

Die letzte Verdünnung bringt die Konzentration der Chromsäure bis dicht an den Punkt, wo Gleichgewicht stattfindet und man konnte deswegen nicht weiter gehen.

Es ist klar, daß die einzige Flüssigkeit, mit der man dieses Salz auswaschen kann, eine Chromsäurelösung ist, die nicht weniger als 7.8 g-Mol. im Liter enthält. Wenn es möglich ist, das Salz von der Mutterlauge zu befreien, hat man es dann im reinen Zustande. Zwei Methoden wurden verwendet, nämlich:

1. Mehrstündiges Pressen unter erheblichem Druck zwischen Tonabsorptionsplatten;

2. mehrstündiges Zentrifugieren in einem Platinkörbchen. In beiden Fällen wurde das Salz später über Calciumchlorid getrocknet. Auch die Anwendung von Schwefelsäure als Trockenmittel wurde versucht, da sich jedoch das Salz hierbei verfärbte, so wurde diese Methode wieder verlassen. Die nach dem ersten Verfahren erhaltene Probe gab die folgenden Analysenwerte:

	Gefunden:		Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$:
CrO_3	46.0	46.2 %	46.3 %

Diese Probe ist vielleicht durch eine sehr geringe Menge basisches Chromat verunreinigt, da das Abpressen unter Luftzutritt stattgefunden hatte. Die geringe Menge Mutterlauge (CrO_3) konnte aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, bis ihre Konzentration unter den hydrolytischen Dissoziationsdruck von $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ herabsank, wodurch eine geringe Menge von $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ hydrolisiert und die abgespaltene Chromsäure zusammen mit der Mutterlauge in den Tonplatten absorbiert wurde.

Die beim zweiten Verfahren erhaltenen Proben gaben bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$:
CrO_3	46.2	46.3 %	46.3 %
Bi_2O_3	54.1	53.8 %	53.7 %

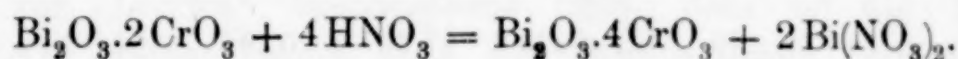
Dieses Salz hat eine glänzend orange-scharlach Färbung und ist in vollkommen trockenem Zustande an der Luft stabil.

Muir¹ hat ohne Zweifel dasselbe Salz erhalten, dem er die Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuschrieb. Ich muß an der Genauigkeit seiner Zahlen zweifeln. Sein Präparat war wahrscheinlich nicht vollständig trocken. Selbst die Analysen, aus denen er seine Schlüsse

¹ Journ. Chem. Soc. Lond. 30 (1873), 17.

zieht, zeigen nur $\frac{2}{3}$ der theoretisch erforderlichen Wassermenge. Wie zu erwarten, kann dieses Salz auch durch Kochen des chromsäure-ärmeren Wismutchromats mit Salpetersäure erhalten werden.

Die Reaktion wird durch die folgende Gleichung dargestellt:



Die Reaktion $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3 + 2\text{CrO}_3 = \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ hängt von der Konzentration der Säure ab. Wenn ein Teil der Säure nicht CrO_3 sondern Salpetersäure ist, so wirkt diese in der gleichen Weise. In ähnlicher Weise findet die Hydrolyse von $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ nicht statt in einer Chromsäurelösung, die weniger als 7.8 Mol. im Liter enthält, wenn die fehlende Chromsäure durch Salpetersäure ersetzt wird.

Tabelle 7 beginnt mit der Konzentration, bei welcher CrO_3 und $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ im Gleichgewicht sind; die Konzentration der Chromsäure ändert sich in direktem Verhältnis zur Verdünnung. Bei diesem Freiheitsgrad kann nur eine feste Base auftreten. Dies zeigt demnach, daß $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ das chromreichste Wismutchromat ist. Die Möglichkeit der Existenz von Bichromat ist ausgeschlossen wegen der begrenzten Löslichkeit von CrO_3 , die den hydrolytischen Dissoziationsdruck dieses Salzes nicht zu erreichen gestattet.

Ausgehend von $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ ist es möglich, die basischeren Chromate zu isolieren und zu analysieren. Zu diesem Zwecke wurden 50.00 g des analysierten Salzes in ein Gefäß von 100 ccm Inhalt gewogen und eine bei Zimmertemperatur mit $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ gesättigte Chromsäurelösung hinzugefügt. Die Zahlen und Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengestellt.

Nach Versuch 20 wurde ein Teil des Salzes herausgenommen und sorgfältig getrocknet. Er enthielt kein Wasser. Die Analyse gab folgende Werte:

	Gefunden:		Berechnet für $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$:
CrO_3	30.14	29.95 %	30.1 %
Bi_2O_3	70.02		69.9 %

Diese Verbindung ist orangegelb gefärbt, ihre Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$ wurde bereits von LOEWE¹ angegeben, der das Salz sehr genau beschrieben hat.

¹ Journ. prakt. Chem. 67 (1856), 463.

Tabelle 8.

Nr.	W	t	G	R	R'	n	m	Bi	Bi'	q		
										Bi ₂ O ₃ : CrO ₃		
				40	40	fl. Phas. ↑ variab. ↓	229.6	7.66 ¹	0.016	0.04	1 : 4	1 feste ↓ Phase ↑
1	0	10	2	38	38	flüss. Phas. ↑ konstant ↓	233.5	7.783	0.016	0.04	1 : 3.9	2 feste ↓ Phasen ↑
2	4	3	2	40	41.36		233.8	7.793	0.016	0.04	1 : 3.18	
3	2	7	2	40	42.04		234.2	7.807	0.016	0.04	1 : 2.82	
4	4	5	2	42	45.40		234.3	7.810	0.016	0.04	1 : 2.11	
5	4	4	2	44	48.75	flüssige Phase variabel ↑ ↓	216.5	7.22	Unbestimmbar klein		1 : 2	↑ Zusammensetzung festen Phasen ↓
6	0	3	2	42	46.75		216.6	7.22			1 : 2	
7	4	10	2	44	48.75		198.6	6.62			1 : 2	
8	20	4	25	39	43.75		140.0	4.666			1 : 2	
9	25	2	25	39	43.75		88.0	2.933			1 : 2	
10	42	2	57	24	28.75		44.1	1.470			1 : 2	
11	50	2	40	34	38.75		16.05	0.535			1 : 2	
12	40	2	20	54	58.75		7.89	0.263			1 : 2	
13	20	2	30	44	48.75		5.88	0.196			1 : 2	
14	30	2	40	34	38.75		3.57	0.119			1 : 2	
15	40	2	45	29	33.75		1.64	0.058			1 : 2	
16	50	1	35	44	48.75		0.69	0.023			1 : 2	
17	40	2	45	39	43.75		0.39	0.013			1 : 2	
18	45	2	60	24	28.75		0.18	0.006			1 : 2	
19	60	2	55	29	33.75		0.06	0.002			1 : 2	
20	55	2	60	24	28.75		0.018	0.0006			1 : 2	
21	60	2	75	9	13.75		0.006	0.0002			1 : 2	
22	400	2	400	9	13.75	fl. Phas. ↑ konst. ↓	0.0003	0.00001			1 : >2	↑ 2 feste Phasen
23	400	2	400				0.0003	0.00001			1 : >2	↓

¹ Zimmertemperatur.

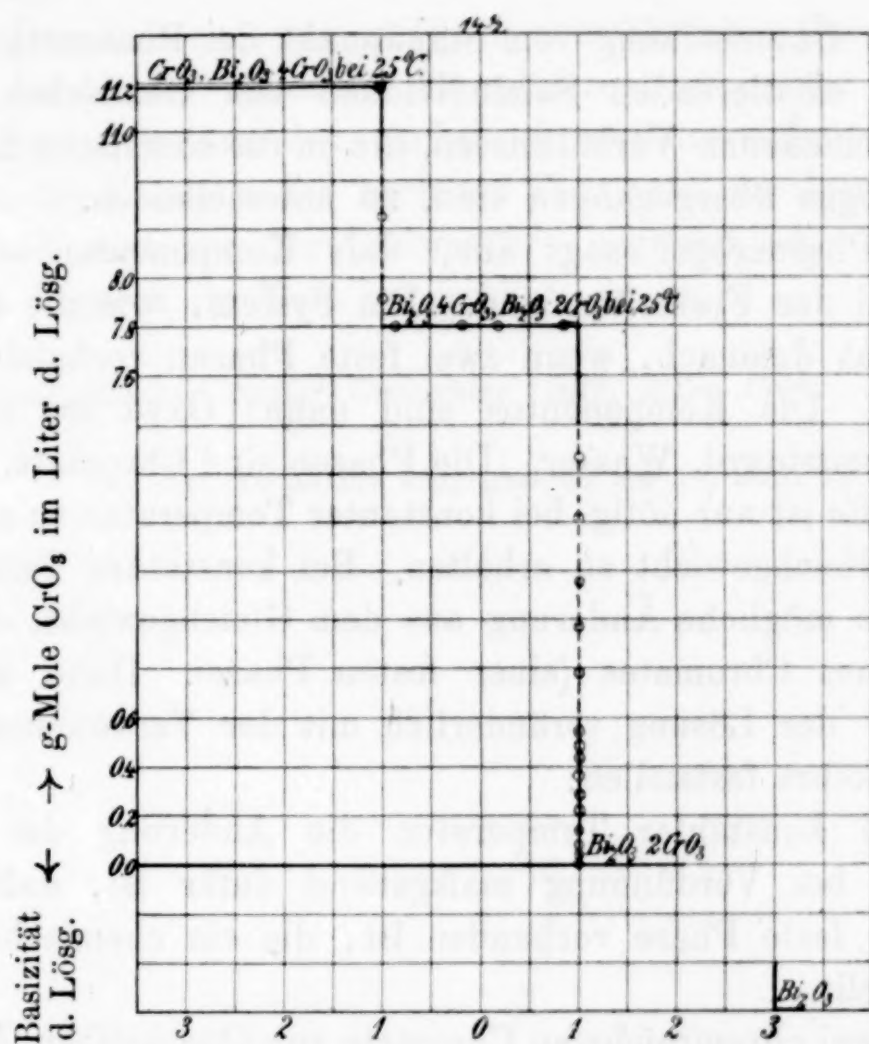
In der Literatur findet sich noch eine grössere Anzahl von Wismutchromaten beschrieben, von denen aber viele als die oben beschriebenen Chromate im verunreinigten Zustande oder als Gemische derselben betrachtet werden müssen.

Die von MUIR¹ beschriebenen Verbindungen 3Bi₂O₃.7CrO₃ und 5Bi₂O₃.11CrO₃ sind zweifellos verunreinigtes Bi₂O₃.2CrO₃, PEARSON²

¹ Journ. prakt. Chem. 31 (1877), 24.² Phil. Mag. [4] 11, 204.

hat sogar die Formel $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ dem gewöhnlichen orangegelben Salz beigelegt, das erhalten wird durch Fällen von Wismutnitrat mit Kaliumbichromat; doch ist die Genauigkeit seiner Angaben bereits bezweifelt worden.¹

Das von LOEWE² beschriebene Salz, dem er die Formel $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$ beilegt, kann nach der beschriebenen Darstellungsmethode im Licht der vorliegenden Untersuchung ein Gemisch von



Zunahme x d. Azidität d. f. Phase \leftarrow Norm. \rightarrow Zunahme x d. Basizität d. f. Phase.
 $(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CrO}_3 + x\text{CrO}_3)$ Fig. 3. $(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CrO}_3 - x\text{CrO}_3)$

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$ und Bi_2O_3 sein. Da die hydrolytische Dissoziation von $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$ praktisch gleich Null ist oder vielleicht negative Werte besitzt, so sind die hier benutzten Methoden für die Identifizierung derjenigen Wismutchromate, die weniger Chromsäure enthalten als $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$ nicht anwendbar. Von den Salzen, die mehr Chromsäure enthalten als $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$ existiert bei 25° nur eins, nämlich $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$.

¹ Journ. prakt. Chem. 67 (1856), 288.

² Journ. prakt. Chem. 67 (1856), 288.

Die von PEARSON¹ beschriebene Verbindung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CrO}_3$ ist ohne Zweifel verunreinigtes $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$.

Werden die Resultate von Tabelle 7 und 8 aufgezeichnet, so erhält man die vorstehende Kurve (Fig. 3), welche die Beziehungen zwischen den beiden Salzen erkennen läßt.

Zusammenfassung.

1. Durch Untersuchung vom Standpunkt der Phasenregel ist es möglich, die existierenden Salzindividuen von Gemischen zweier Salze in verschiedenen Verhältnissen, die in die chemische Literatur als Verbindungen übergegangen sind, zu unterscheiden.

2. Die Phasenregel sagt aus, daß Komponenten — Phasen $+ 2 = \text{Anzahl der Freiheiten}$ sind. Ein System, wie die hier betrachteten, hat demnach, wenn zwei feste Phasen vorhanden sind, eine Freiheit. Die Komponenten sind dann: Oxyd des schweren Metalles, Chromtrioxyd, Wasser. Die Phasen sind Chromate, Lösung und Dampf. Es ist nur nötig, bei konstanter Temperatur zu arbeiten, um völliges Gleichgewicht zu erhalten. Bei konstanter Temperatur ist die einzige mögliche Änderung aus dem Gleichgewicht, das Verschwinden eines Chromates (einer festen Phase). Dann wird die Konzentration der Lösung veränderlich mit der Verdünnung. Wir können umgekehrt feststellen:

Daß bei konstanter Temperatur die Änderung der Säurekonzentration bei Verdünnung maßgebend dafür ist, daß eine, und nur eine feste Phase vorhanden ist, die ein chemisches Individuum darstellt.

3. Die zwei chromreichsten Chromate von Quecksilber, Blei und Wismut sind $\text{HgCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HgCrO}_4$; $\text{PbCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{PbCrO}_4$; $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ und $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$.

4. In Übereinstimmung mit der Phasenregel besitzt jedes dieser Salze einen bestimmten hydrolytischen Dissoziationsdruck, d. h. eine minimale Säurekonzentration, unterhalb welcher es nicht bestehen kann. Ohne Kenntnis dieser Konzentration ist es im allgemeinen nicht möglich, die reinen Salze darzustellen.

Die hydrolytischen Dissoziationsdrucke der angeführten Salze betragen in g-Mol. Chromsäure im Liter bei 25:

1. HgCr_2O_7	10.46
HgCrO_4	0.46

¹ *Phil. Mag.* [4] 11, 206.

2.	PbCr_2O_7	6.87
	PbCrO_4	0.00002
3.	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{CrO}_3$	7.80
	$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CrO}_3$	0.00001

Alle diese Salze erfordern für ihre Bildung mindestens die angegebenen Säurekonzentrationen, unterhalb deren sie nicht mehr stabil sind.

5. Die Existenz des reinen zweithöchsten Chromats ist begrenzt durch die maximale Säurekonzentration, die gleich ist der Minimalkonzentration des nächst chromsäurereicheren Bichromats, während die Existenz des höchsten Chromats nur durch seine eigene Löslichkeit und die der Chromsäure begrenzt ist. Dies ist leicht aus den Figuren im Text zu ersehen.

Leland Stanford Junior University Calif., März 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1906.

Über das Verhalten von Baryum- und von Calciumkarbonat bei hohen Temperaturen.

Von

H. E. BOEKE.

1.

Vor kurzem hat FINKELSTEIN¹ gefunden, daß unzersetztes Baryumkarbonat bei 1350° noch nicht schmilzt. Dagegen führt LE CHATELIER² als Schmelzpunkt 795° an. Dieser Widerspruch findet im folgenden seine Erklärung.

Wird Baryumkarbonat in offenem Tiegel vor dem Gebläse erhitzt, dann bildet sich eine graue Schmelze. Erhitzt man aber dasselbe im Kohlensäurestrom, dann findet bis 1380° keine Schmelzung statt. Während der Erhitzung in einer CO₂-Atmosphäre tritt bei 811° korr. eine erhebliche Verzögerung des Temperaturanstieges ein. Auf der Abkühlungskurve findet sich bei etwas niedrigerer Temperatur dementsprechend ein Haltepunkt. Das BaCO₃ besitzt also einen Umwandlungspunkt. Die Umwandlung konnte mit derselben Substanzmenge beliebig viele Male beim Erhitzen und Wiederabkühlen konstatiert werden. Um von der Gröfse der Wärmetönung einen Begriff zu erhalten, sei erwähnt, daß ca. 5 g BaCO₃ bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 5.5° pro 10" eine Haltezeit bei der Umwandlung von 215" ergaben. Bei schneller und langsamer Erhitzung wurde die Umwandlungstemperatur immer bei derselben (811° korr.) Temperatur mit Abweichungen von nur 2°, gefunden. Diese Temperatur ist also als die Umwandlungstemperatur anzunehmen; bei der Abkühlung aber fand Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur statt, bei langsamer Abkühlung (2.1° pro 10") wurde 795°, bei schneller Abkühlung (7.7° pro 10") 761° für die Umwandlungstemperatur gefunden.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1585—1593.

² *Bull. Soc. Chim.* [2] **47** (1887), 300.

Auch optisch, durch Erhitzung eines Dünnschliffes im CO_2 -Strom in einem elektrischen Mikroskop-Öfchen, wurde eine Beobachtung der Umwandlung versucht. Dazu wurde mir ein Stück Witherit von Herrn Prof. TH. LIEBISCH freundlichst zur Verfügung gestellt. In gewöhnlichem Lichte war die Umwandlung nicht wahrzunehmen. Zwischen gekreuzten Nikols war aber eine, wenn auch schwache Andeutung der Umwandlung zu konstatieren. Obwohl das BaCO_3 sehr stark doppelbrechend ist, verlieren doch die Interferenzfarben beim Glühen des Präparates ihre Deutlichkeit. Eine vollständige Änderung der Felderteilung im Dünnschliff nach vorhergegangenen Glühen wurde aber beobachtet, wie dies schon früher von MÜGGE¹ wahrgenommen wurde, welcher daraus auf die Wahrscheinlichkeit einer Umwandlung des BaCO_3 bei hoher Temperatur schloß.

Die Schmelzung des Baryumkarbonats in offenem Tiegel bei ca. 900° deutet auf die Existenz eines basischen Karbonats hin. Der Schmelzpunkt des unzersetzten Karbonats ist noch nicht bestimmt worden. Erhitzt man BaCO_3 im CO_2 -Strom bis 1350° , dann wird ein Knistern wahrnehmbar, das bei weiterer Temperaturerhöhung stark zunimmt. Nach einer Temperatursteigerung bis 1380° war die Substanz nach Abkühlung rund um des Thermoelement noch körnig und offenbar nicht geschmolzen gewesen, an der inneren Nickelbekleidung des Porzellanrohres aber, in welcher die Erhitzung vorgenommen wurde, hatte Schmelzung unter CO_2 -Verlust stattgefunden.

2.

Über die Umwandlung des Aragonit in Kalzit wurde folgendes beobachtet. Splitter klarer Aragonitkristalle von Bilin (spez. Gew. 2.943) wurden im elektrischen Mikroskop-Öfchen sehr langsam erhitzt. Bei einer bestimmten Temperatur, 470° , bekamen die Kristalle an einzelnen Stellen Sprünge, wurden trübe und bald vollständig undurchsichtig. Die Temperatur dieser Erscheinung schwankte bei einer Anzahl von Versuchen nur um 3° . Nach der Abkühlung waren die Kristalle trübe und sehr brüchig, zeigten aber noch die ursprüngliche Form, dieselben stellten künstliche Pseudomorphose von Kalzit nach Aragonit dar. Das spez. Gew. nach der Umwandlung war 2.720. Merklicher CO_2 -Verlust hatte bei den hier angewandten Temperaturen nicht stattgefunden. Da es sich bei der Umwandlung von Aragonit

¹ *Neues Jahrbuch für Min. Beil.* 14 (1901), 246—318.

in Kalzit um eine nicht reversible Umwandlung des nicht absolut stabilen Kalzites handelt, so ist es wahrscheinlich, daß die Temperatur, bei der die Umwandlung eintritt, von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängt. Folgende Versuche bestätigen diese Vermutung. Aragonitkristalle wurden in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen in kochenden Schwefel (Siedepunkt 445°) gebracht. Nach 5 Minuten hatte keine Trübung stattgefunden, nach einer Stunde aber zerfielen die jetzt getrübten Kristalle beim Schütteln zu Pulver. MÜGGE (l. c.) fand, daß schon bei 410° sehr langsam die Umwandlung zu Kalzit teilweise stattfindet.

MÜGGE hat beim Erhitzen von Aragonitpulver auf der mit dem Quecksilberthermometer aufgenommenen Erhitzungskurve keine Andeutung einer Wärmetönung bei der Umwandlung gefunden. Ich versuchte dasselbe mit einer empfindlicheren Differenzmethode: gleiche Volumina Aragonit (30 g) und Kalzit wurden in demselben Sandbade erhitzt, die ungeschützt ins Pulver eintauchenden Thermoelemente aus Pt-Pt, Rh waren gegen einander geschaltet und mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden. Eine Wärmetönung im Aragonitpulver bei ca. 470° war aber auch bei dieser Anordnung nicht zu konstatieren. Allerdings ist eine kleine Wärmetönung in einem schlecht wärmeleitenden Pulver schwierig zu beobachten. Dies zeigte ein ähnlicher Versuch mit 30 g Sand gegen eine gleiche Menge eines Gemisches aus 99% Sand und 1% KNO_3 . Die 0.5 kal. pro Gramm des Gemisches, welche bei der Schmelzung des KNO_3 gebunden werden, riefen einen nur undeutlich wahrnehmbaren Effekt hervor. Hieraus könnte man ableiten, daß die Umwandlungswärme des Aragonit kleiner als 0.5 kal pro Gramm ist.

Schließlich wurde versucht, CaCO_3 unter CO_2 -Druck zu schmelzen. Die wenig befriedigenden Resultate der Versuche über diesen Gegenstand von HALL, ROSE, SIEMENS u. a., sind von BECKER¹ kritisch zusammengestellt. Später hat LE CHATELIER² mitgeteilt, daß CaCO_3 unter einem Druck von über 1000 kg pro Quadratcentimeter geschmolzen sei bei einer Temperatur wenig unterhalb des Goldschmelzpunktes (1064°). Die Diskussion über diese Angabe zwischen JOANNIS³ und LE CHATELIER⁴ machte es wahrscheinlich, daß nicht

¹ *Tschermaks Min. Mittlg.* 7 (1886), 122–145.

² *Compt. rend.* 115 (1892), 817–820.

³ *Compt. rend.* 115 934–936 und 1296.

⁴ *Compt. rend.* 115, 1009.

eine Schmelzung, sondern nur eine Bildung größerer Kristalle unter dem Einfluß von Temperatur und Druck, stattgefunden hatte.

Während bei den früheren Versuchen geschlossene Stahlröhren, welche das CaCO_3 enthielten, geheizt wurden, brachte ich eine lokale elektrische Heizung innerhalb eines Stahlzylinders in Anwendung. Der Stahlzylinder, beschrieben in „Kristallisieren und Schmelzen“¹ von G. TAMMANN, war mit einem Manometer und einer CO_2 -Bombe verbunden, wodurch ein CO_2 -Druck von 50 Atm. bei Zimmertemperatur im Zylinder erzeugt werden konnte. Das Öfchen bestand aus einem unten geschlossenen Berliner Porzellanrohr von 1 cm innerer Weite, das inwendig, um die Berührung von CaCO_3 und Porzellan zu vermeiden, mit Ni-Blech bekleidet und außen mit Platindraht von 0.3 mm Stärke bewickelt war. Dieses Ofchen konnte im Stahlzylinder unter dem Kohlensäuredruck von 30 Atm. bis zum Schmelzpunkt des Nickels erhitzt werden, während die Bestimmung der Temperatur im Innern des Öfchens durch ein Thermoelement aus Pt-Pt, Rh jederzeit möglich war.

Auf diese Weise wurden 4 g reines, präzipitiertes CaCO_3 unter 30 Atm. CO_2 -Druck bis etwas über 1400° erhitzt und die Abkühlungskurve aufgenommen. Diese zeigte einen ganz regelmässigen Verlauf. Dafs wirklich die angegebene Temperatur erreicht worden ist, wurde dadurch bewiesen, dafs die Ni-Bekleidung an verschiedenen Stellen durchgeschmolzen war. (Schmelzpunkt des reinen Ni 1480°). Nach der Abkühlung bildete die Substanz ein fest am Thermoelement hängendes, zusammengesickertes, hartes Stäbchen, welches überall ca. 1 mm vom Gefäßrande entfernt war, und daher leicht aus dem Öfchen gezogen werden konnte, weil das ursprüngliche CaCO_3 -Pulver an die Ofenwand nicht angeklebt, also auch nicht vollständig geschmolzen gewesen war. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dafs sich aus dem ursprünglichen unfehlbaren Pulver des CaCO_3 deutlich sichtbare Kristalle gebildet hatten.

Das bis 1400 resp. 1450° unter dem CO_2 -Drucke von 30 Atm. erhitzte CaCO_3 war teilweise dissoziiert. Die Analyse der schnell abgekühlten Substanz ergab eine Zusammensetzung von 68% CaCO_3 , 32% CaO . Eine vollständige Dissoziation bei der hohen Temperatur und Wiederaufnahme von CO_2 während der schnellen Abkühlung war wohl ausgeschlossen.

¹ S. 196 u. 197.

CaCO_3 dissoziiert also teilweise unter 30 Atm. CO_2 -Druck beim Erhitzen bis 1400—1450°, schmilzt dann aber noch nicht.

Ich spreche Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für die freundliche Bereitwilligkeit, mit welcher er die umständliche Apparatur zu dieser Untersuchung zu meiner Verfügung gestellt hat.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität, im Juni 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juni 1906.

Die Bestimmung des Atomgewichtes der Elemente der seltenen Erden.

Von

W. FEIT und K. PRZIBYLLA.

Bis vor kurzer Zeit galt als die einzige sichere Methode zur Atomgewichtsbestimmung der Elemente der seltenen Erden die alte, von BUNSEN angegebene sogenannte Sulfatmethode, welche darin besteht, daß man eine gewogene Menge des Oxyds in das wasserfreie neutrale Sulfat überführt, und aus der Gewichtszunahme das Atomgewicht berechnet. Im Laufe unserer Arbeiten haben wir Gelegenheit gehabt, uns von der Richtigkeit der Behauptung von BRAUNER und PAVLICEK,¹ daß diese Methode mit einem nur sehr schwer zu überwindenden Fehler behaftet ist, zu überzeugen. Wir setzen als bekannt voraus, daß, wie von BRAUNER und neuerdings von WILD² und BRILL³ gezeigt wurde, die von KRÜSS zum Verjagen der freien Schwefelsäure angegebene Temperatur von 350° viel zu niedrig ist. Es ist eigentümlich, daß, während die basischen Sulfate von der Formel $R_2O_3SO_3$, welche vor kurzem von BRILL untersucht wurden, eine Zersetzungstemperatur zeigen, welche, wie ja zu erwarten war, mit abnehmender Basizität niedriger wird, diese Temperaturen bei den normalen Sulfaten in gar keinem Zusammenhange mit der Stärke der Basizität zu stehen scheinen. Diese Beobachtungen BRILLS werden durch einige von uns angestellte Versuche bestätigt, z. B. verträgt von den normalen Sulfaten des Lanthans, Yttriums und Ytterbiums das der schwächsten Base, des Ytterbiums, die höchste Temperatur. Aus diesem Grunde glauben wir, daß die Vermutung

¹ *Transactions of the Chemical Society* 81 (1902), 1243.

² *Z. anorg. Chem.* 38, 191.

³ *Z. anorg. Chem.* 47, 464.

BRAUNERS, der Fehler bei der Bestimmung des Atomgewichtes nach der Sulfatmethode wachse mit abnehmender Stärke der Basizität, nicht gerechtfertigt ist. Offenbar hängt die Darstellung absolut neutraler Sulfate auf dem hier in Betracht kommenden Wege, dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure bei höherer Temperatur, mit der Zersetzungstemperatur der sauren Sulfate, deren Kenntnis wir den Untersuchungen von BRAUNER und PICEK¹ verdanken, zusammen.

Bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Lanthans korrigierte BRAUNER² den durch die saure oder alkalische Reaktion des Sulfats bedingten Fehler dadurch, daß er das Sulfat nach dem Wägen in Wasser löste, die Lösung mit Methylorange versetzte und das Plus oder Minus an Säure durch Titration mit $n/20$ Alkali oder $n/20$ Säure ermittelte. BRAUNER bemerkt jedoch, daß sich ein etwa noch vorhandener minimaler Wassergehalt des Sulfats nicht feststellen läßt. Dieser Gehalt an Wasser kann nun zweierlei Ursachen haben, falls das Sulfat noch sauer reagierte. Einmal kann die vorhandene Schwefelsäure als Anhydrid, aber auch als Hydrat zugegen sein; andererseits aber ist durch nichts bewiesen, daß das Sulfat nicht noch einen geringen Gehalt an Kristallwasser besitzt, welcher erst bei einer Temperatur fortgehen würde, bei welcher das normale Sulfat schon zum Teile zersetzt ist. Reagierte die Lösung des Sulfats neutral oder alkalisch, so ist nur der letzte Fall zu berücksichtigen. Ähnliche Verhältnisse fand RICHARDS³ bei der Analyse des Kupfersulfats behufs Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes.

Vielfach werden, besonders in neuerer Zeit, die Atomgewichtsbestimmungen durch Überführen von neutralem Sulfat in Oxyd ausgeführt oder, wie z. B. von URBAIN durch Überführen des achtfach gewässerten Sulfats in das wasserfreie Sulfat und weiteres Verjagen der Schwefelsäure bis zum Oxyd. Da es leicht ist, ein absolut neutrales Sulfat herzustellen, so fällt bei dieser Methode der eine Fehler völlig fort; bei der URBAINschen Modifikation hat man noch dazu den Vorteil, mit derselben Menge eingewogener Substanz zwei voneinander unabhängige Atomgewichtsbestimmungen, welche auf verschiedener Basis beruhen, ausführen zu können, welche sich daher gegenseitig kontrollieren. Immerhin aber hat man keinen An-

¹ *Z. anorg. Chem.* 38, 322.

² *Transactions of the Chemical Society* 81 (1902), 1252.

³ *Z. anorg. Chem.* 1, 179.

halt dafür, daß auch wirklich das angewandte Sulfat genau 8 Mol. Wasser enthält; andererseits weiß man nicht, ob das zur Wägung gebrachte wasserfreie Sulfat wirklich neutral (d. h. nicht alkalisch) und absolut wasserfrei ist. Es könnte nun eingewendet werden, daß man ja durch die Wägung des Oxyds eine Kontrolle der ersten Bestimmung hat. Es ist aber demgegenüber zu bemerken, daß sich bei der Kleinheit der Fehler, um die es sich hier handelt, eine genügende Übereinstimmung zeigen kann, selbst wenn die soeben als möglich angedeuteten Fehler wirklich gemacht werden, zumal da es kein Mittel gibt, sie zu entdecken.

Es geht aus diesen Ausführungen hervor, daß die praktische Ausführung der Sulfatmethode mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft ist, wenn die Resultate Anspruch auf Genauigkeit machen sollen. Rechnet man hierzu den erforderlichen großen Aufwand an Zeit, so erhellt, daß die Ausarbeitung einer einfachen und doch sicheren Methode von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist. Wir denken dabei sowohl an exakte Atomgewichtsbestimmungen, als auch an die große Anzahl von Bestimmungen, welche sich bei Arbeiten über die Trennung der seltenen Erden als unumgänglich notwendig erweisen. Vor kurzem hat BRILL¹ die Verwendbarkeit der NERNSTschen Mikrowage für derartige Bestimmungen empfohlen. Es handelt sich jedoch auch hier um die Überführung von Oxyd in Sulfat bzw. von Sulfat in Oxyd; die oben angeführten Schwierigkeiten sind also auch hier zu überwinden. Einen großen Vorteil würde die Verwendung von nur wenigen Milligrammen Substanz allerdings bieten, doch steht die erzielte Genauigkeit nicht im richtigen Verhältnisse zur angewandten Mühe; bei geringen Differenzen in den Atomgewichten der in Betracht kommenden Elemente ist daher die Verwendung dieser Methode nicht zu empfehlen, während sie z. B. zur Feststellung eines Gehaltes an Yttrium in einem Gemenge mit seinen Begleitern in manchen Fällen völlig genügen dürfte. Eine Reihe von Versuchen, welche wir angestellt haben, haben die Beobachtungen von BRAUNER, WILD und BRILL bestätigt, daß es unter allen Umständen erforderlich ist, bei der Überführung von Oxyd in Sulfat die oben erwähnte Korrektur durch Titration der Lösung des gewogenen Sulfats mit Alkali bzw. Säure anzubringen. Es dürfte hiernach keinem Zweifel unterliegen, daß die von uns² vor einiger

¹ l. c.

² *Z. anorg. Chem.* 43, 212.

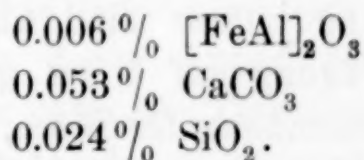
Zeit beschriebene Methode der Bestimmung des Atomgewichtes durch Auflösen einer gewogenen Menge des Oxyds in $n/2$ Schwefelsäure und Zurückmessen der überschüssigen Säure durch $n/10$ Alkali unter Verwendung von Methylorange bzw. Äthylorange als Indikator zum richtigen Resultate führen muß, da ja das Endresultat bei der Sulfatmethode nach BRAUNER auch auf alkalimetrischem Wege gefunden wird. Hierzu kommt nun aber, daß die oben gegen die Sulfatmethode angeführten Bedenken bei dieser Methode gar nicht in Frage kommen, vor allem der gar nicht kontrollierbare Wassergehalt des Sulfats. Später hat auch HERMANN¹ diese Methode beschrieben und die Übereinstimmung seiner Zahlen mit der Sulfatmethode nachgewiesen. HERMANN nimmt statt Schwefelsäure jedoch Salzsäure; hierbei ist natürlich das Arbeiten mit Rückflusskühler erforderlich. HERMANN zieht die Salzsäure der Schwefelsäure vor, weil die Lösung leichter erfolgen soll; nach unseren Erfahrungen trifft dies nicht zu, nur muß man bei denjenigen Oxyden, welche sich erst nach längerem Erhitzen lösen und welche dabei leicht Sulfat abscheiden können, für eine angemessene Menge Wasser sorgen. Übrigens haben wir dies nur in Ausnahmefällen beobachtet.

Die Hauptvorbedingung der Ausführbarkeit der Methode ist natürlich die, daß das normale Sulfat des fraglichen Elementes in einer Lösung von einer Konzentration, wie sie bei der Bestimmung des Atomgewichtes zur Anwendung kommt, gegen Methylorange absolut neutral reagiert. Nachdem wir verschiedentlich festgestellt hatten, daß die Sulfate des Lanthans, Neodyms und Yttriums in einer Konzentration von etwa 1 : 40 dieser Bedingung entsprechen, unterwarfen wir die schwächste der bei uns in Betracht kommenden Basen, das Ytterbiumoxyd, derselben Prüfung. Angewandt wurde ein etwas Erbium enthaltendes Präparat mit dem Atomgewicht von nahezu 173.0. Das Oxyd wurde in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand zum Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure schwach geglüht. Die Lösung des so erhaltenen Salzes reagierte ganz schwach sauer; sie wurde mit reinem Alkohol gefüllt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und bei 130° getrocknet. 1 g des so erhaltenen Sulfates wurde in 40 ccm Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Methylorange versetzt. Die entstandene Färbung war rein gelb, genau wie sie durch reines Wasser hervorgebracht wurde und ein Tropfen einer $n/10$ Schwefelsäure bewirkte das Erscheinen einer deutlich rötlichen Nuance.

¹ Dissertation, München 1906, S. 21.

Die für die Atomgewichtsbestimmungen von uns neuerdings benutzte kurzarmige BUNGESche Wage zeigte selbst bei hoher Belastung deutlich 0.1 Milligramm an; die Bruchteile ließen sich noch schätzen, doch begnügten wir uns stets mit der Feststellung der vierten Dezimale. Der Nullpunkt der Wage blieb auch bei längeren Wägungsreihen konstant, eine diesbezügliche Kontrolle wurde häufig ausgeführt. Die Gewichte bestanden aus vergoldetem Messing, die Bruchgramme aus Aluminium. Der ganze Gewichtssatz war in 40, 30, 20, 10 g bzw. Dezigramm und Zentigramm gestückelt, sodaß ein Stück von bestimmtem Nominalwerte nur einmal im Satze vorkommt. Bei den oft ausgeführten Kontrollen des Gewichtssatzes ergaben die einzelnen Stücke nur Abweichungen von Bruchteilen eines $\frac{1}{10}$ mg von ihrem Sollgewichte.

Als Tittersubstanz zum Einstellen der Säure diente Natriumkarbonat, dargestellt aus Natriumbikarbonat pro analysi von MERCK. Um die Brauchbarkeit dieses Präparates zu prüfen, unterwarfen wir es einer Analyse. Zu dem Zwecke wurden 1.6740 g des beim Glühen im Platintiegel resultierenden Karbonats in zweimal destilliertem Wasser gelöst und der nach 24stündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag auf einem kleinen, aschenfreien Filterchen gesammelt, gewaschen, verascht und stark geblüht. Sein Gewicht betrug 0.0006 g. In einem Tropfen Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, ergab sich ein Gehalt von 0.0001 g, welcher als Eisenoxyd und Tonerde in Rechnung gezogen wurde, so daß 0.0005 g für Calciumoxyd übrig blieben. Das Filtrat der ersten Operation wurde mit Salzsäure übersättigt und in einer Platinschale zur Trockene verdampft. Beim Auflösen in Wasser blieb ein Rückstand von 0.0004 g, welcher als Kieselsäure verrechnet wurde. Das Natriumkarbonat, welches übrigens völlig frei von Chlor und Schwefelsäure war, enthielt demnach folgende Verunreinigungen:



Wenngleich bei richtiger Verrechnung dieser Verunreinigungen sich dieselben als so gering herausstellen, daß die dadurch hervorgerufenen Fehler innerhalb der Wägefehler fallen, so haben wir das Präparat doch gereinigt. Nach schwachem Glühen wurde das hinterbliebene Karbonat in einer Platinschale in Wasser gelöst, nach 24 Stunden die Lösung von dem geringen Niederschlage abfiltriert

und die Lösung in der Platinschale zur Kristallisation verdampft. Nur die erste Kristallisation wurde benutzt. Die Kristalle wurden abgesaugt, die Mutterlauge mit etwas Wasser fortgewaschen und die Kristalle über Magnesiumchloridhexahydrat, welches uns in grosser Reinheit als Mineral zur Verfügung steht, getrocknet; schliesslich wurde es unter allmählicher Temperatursteigerung völlig entwässert.

Als Säure benutzten wir $n/2$ Schwefelsäure, während zum Zurücktittieren $n/10$ Natronlauge verwendet wurde, welche nach dem KÜSTERSchen Verfahren aus metallischem Natrium hergestellt worden war. Die Schwefelsäure wurde stets gewogen, nicht gemessen; hierdurch wurden die Ablesefehler, sowie die Änderung des Titors infolge der Temperaturveränderung so gut wie möglich eliminiert. Bei der fünffach schwächeren Natronlauge, von welcher übrigens stets nur wenige Kubikzentimeter verbraucht wurden, erachteten wir die Messung für völlig genügend, umsomehr als die nachträgliche Wägung bei der während der Ausführung der Titration nicht zu vermeidenden Verdunstung zu neuen Fehlern Veranlassung gegeben haben würde.

Zur Einstellung der Säure wurde zunächst das Natriumkarbonat, dessen Menge so bemessen wurde, dass sie nicht ganz 20 g Säure zu sättigen vermochte, in einem Platintiegel, welcher sich in einem Porzellantiegel befand, vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz gegläht.¹

Es sei hier bemerkt, dass in der Regel nur zwei, selten drei Wägungen erforderlich waren, wobei die Differenz höchstens 0.1 mg betrug. Die Wägungen geschahen nach völligem Erkalten im Schwefelsäure-Exsikkator, wozu wenigstens eine Stunde erforderlich war, im bedeckten Platintiegel, der sich jedoch nicht in einem Wägegöläschen befand. Mit der Anwendung der Wägegöläschen haben wir nämlich, da uns ein Raum mit völlig konstanter Temperatur nicht zur Verfügung stand, keine guten Erfahrungen gemacht. Die Schwefelsäure wurde in einem bedeckten ERLÉNMEYERSchen Kolben aus Jenaer Glas (gewöhnliche Gläser sind absolut unbrauchbar) abgewogen, wobei eine Wägung auf 1 mg genau völlig genügt, alsdann nach vorheriger Verdünnung der Säure, von welcher stets 20 ccm abgewogen waren, mittels reinen Wassers auf etwa 40 ccm das Natriumkarbonat hinzugefügt und der Kolben vorsichtig erhitzt, bis die Kohlensäure so gut wie völlig ausgetrieben war. Nach dem Erkalten wurde Methylorange hinzugefügt und mit Natronlauge zurücktitriert, wobei als Vergleichslösung reines Wasser diente, welches

¹ Das Heizgas war aus Gasolin bereitet, es war daher völlig frei von Schwefel.

durch unser Methylorange rein gelb gefärbt wurde. Als Beispiel einer Einstellung der Säure mögen die Zahlen in der folgenden Tabelle dienen; ($a = g$ Natriumkarbonat; $b =$ zur Neutralisation erforderliche Säure in g ; $c = g$ Natriumkarbonat, welche zur Neutralisation von 1 g nötig sind; $d = g$ Sauerstoff, welche durch 1 g Säure angezeigt werden.

Nr.	a	b	c	d
1	0.5350	20.381	0.026250	0.0039615
2	0.5262	20.060	0.026231	0.0039586
3	0.5238	19.994	0.026198	0.0039536
4	0.5251	20.011	0.026241	0.0039601
5	0.5237	19.984	0.026206	0.0039548

Im Mittel ist also 1 g Säure = 0.003958 g Sauerstoff. Hierbei ist angenommen, daß das Molekulargewicht des Natriumkarbonats gleich 106.02 ist. In der beschriebenen Weise wurde der Titer der Säure häufig kontrolliert, ebenso wie die Relation der gewogenen Menge Säure zur gemessenen Natronlauge.

Die Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen gestaltet sich nun folgendermaßen. In einem Platintiegel wurde ein Quantum des betreffenden Oxyds, welches so groß ist, daß es etwa 18—19 ccm der Schwefelsäure zu sättigen vermag, annähernd genau abgewogen und alsdann über einem großen mit Gasolingas gespeisten Teklubrenner eine halbe Stunde mit aufgelegtem Deckel geglüht. Der Tiegel befindet sich dabei in einer oben und unten offenen Kapsel, welche dadurch gebildet wird, daß zwei abgestumpfte Kegelmäntel aus dünnem Eisenblech, welche innen mit Asbestpappe verkleidet sind, mit ihrer Basis aufeinandergesetzt werden. Die Asbestbekleidung wird noch mehrere Male mit einem Brei aus gebrannter Magnesia und Wasserglas verstrichen und jedesmal scharf getrocknet. In die untere Öffnung dieser Kapsel reicht das obere Ende des Brenners, in der Mitte ruht der Tiegel auf einem Dreieck, welches in der Kapsel leicht anzubringen ist und durch die obere Öffnung entweichen die Verbrennungsgase. Infolge dieser Anordnung sind wir imstande, mit einem Einbrenner im geschlossenen Porzellantiegel in wenigen Minuten 20 g Kupfer zum Schmelzen zu bringen.

Der Tiegel mit Oxyd wird nach halbstündigem Erkalten im Schwefelsäure-Exsikkator bei aufgelegtem Deckel gewogen und alsdann abermals eine halbe Stunde geglüht. In der Regel zeigte

die zweite Wägung Konstanz, doch nicht immer. Einzelne Oxyde scheinen nämlich die letzten Spuren von Kohlensäure nur sehr schwierig zu verlieren; in diesem Falle ist nochmaliges Glühen erforderlich. Das Wägen des Tiegels geschah auf der Wage bei geschlossenem Schieber, ohne Anwendung eines Wagegläschens. Die scharf geglühten Oxyde der seltenen Erdelemente haben durchaus nicht eine so stark ausgeprägte Hygroskopizität wie sie z. B. den wasserfreien Sulfaten eigen ist und was speziell die Wagegläschen betrifft, so sind wir der Ansicht, daß man bei ihrer Verwendung sehr vorsichtig sein muß; man muß schon ein Operateur wie z. B. BRAUNER sein, und mit den erforderlichen Hilfsmitteln ausgestattet sein, will man nicht statt der Verringerung der Fehler das umgekehrte erreichen.

Während des Erkalts des Tiegels werden in einem vorher gewogenen, mit Porzellandeckel versehenen ERLÉNMEYERSchen Kolben aus Jenaer Glas ca. 20 ccm $n/2$ Schwefelsäure eingewogen. Der Inhalt des Platintiegels wird jetzt in den Kolben entleert und der leere Tiegel sofort zurückgewogen. Den Inhalt des Kolbens versetzt man mit etwa 20 ccm reinen Wassers, von dessen absoluter Neutralität gegen Methylorange man sich vorher überzeugt hat. Jetzt wird das Oxyd, nötigenfalls unter Zufuhr von Wärme, in Lösung gebracht und nach dem Erkalten und Hinzufügen des Indikators die überschüssige Schwefelsäure mit $n/10$ Natronlauge zurücktitriert. Als Vergleichsflüssigkeit dient reines Wasser, welches mit dem gleichen Quantum des Indikators versetzt wird. Bei rot gefärbten Lösungen, z. B. beim Neodym, dient als Vergleichsflüssigkeit eine mit Indikator versetzte Lösung von Neodymsulfat von annähernd derselben Konzentration wie sie die zu titrierende Flüssigkeit besitzt. Wir nehmen mit Absicht nur einen geringen Überschufs an $n/2$ Schwefelsäure, damit die Fehler, welche beim Zurücktitrieren durch Temperaturschwankungen entstehen können, auf ein Minimum reduziert werden.

Im folgenden geben wir die Resultate der auf diese Weise von uns vorgenommenen Atomgewichtsbestimmungen, soweit uns bis heute das zum Teil sehr kostbare Material dazu zur Verfügung stand.

In den Tabellen bedeutet

a = Gewicht des Oxyds in Gramm,

b = Zur Neutralisation erforderliche Schwefelsäure in Gramm,

c = Titer der Schwefelsäure, ausgedrückt in Gramm Sauerstoff pro Gramm Säure,
 d = gefundene Menge Sauerstoff im Oxyd,
 e = Atomgewicht.

1. Lanthan.

Das Lanthanmaterial wurde von uns dargestellt durch Umwandeln von schwach praseodymhaltigem Lanthanmagnesiumnitrat in das Ammoniumnitratdoppelsalz und Fraktionieren dieses Salzes, bis die gesättigte Lösung in 10 cm Dicke keine Spur eines Absorptionsspektrums mehr erkennen liefs. Das so angesammelte fast absolut reine Material wurde für sich noch einige Zeit derselben fraktionierten Kristallisation unterworfen und dann die am schwersten lösliche Fraktion durch zweimalige Fällung mit reiner Oxalsäure in das Oxalat verwandelt, welches nach dem Glühen im Porzellantiegel ein rein weisses Lanthanoxyd lieferte; dasselbe hat die für den vorliegenden Zweck besonders angenehme Eigenschaft, sich schon in der Kälte leicht in $n/2$ Schwefelsäure aufzulösen.

Nr.	a	b	c	d	e
1	0.5125	18.954	0.0039801	0.07544	139.05
2	0.5256	19.431	0.0039801	0.07731	139.11
3	0.4835	17.878	0.0039801	0.07116	139.08
4	0.5235	19.362	0.0039801	0.07706	139.04
5	0.4815	17.810	0.0039801	0.07088	139.03
6	0.5156	19.057	0.0039801	0.07585	139.15
7	0.5348	19.766	0.0039801	0.07867	139.15

Atomgewicht im Mittel = 139.09

Der gefundene Wert von 139.09 ist genügend übereinstimmend mit dem Befunde von BRAUNER und PAVLICEK, nämlich 139.04.

2. Praseodym.

Die Darstellung des für unsere Atomgewichtsbestimmungen benutzten Praseodymsuperoxyds haben wir vor einiger Zeit¹ genau beschrieben. Benutzt wurde die DEMARCAÿ-DROSSBACHSche Magnesiumnitratmethode bis zur völligen Entfernung des Neodyms, während die letzten Spuren von Lanthan durch Kristallisation

¹ Z. anorg. Chem. 43, 205.

der einfachen Nitrate eliminiert wurden. Es ist nun nicht leicht, ein von jeder Spur überschüssigen Sauerstoffs freies reines Praseodymoxyd zu erhalten, da die Darstellung des zur Reduktion des Superoxyds erforderlichen absolut reinen Wasserstoffs keine sehr leichte Sache ist. Wir haben deshalb auf die Reduktion des Superoxyds verzichtet und dasselbe nach zweimaligem heftigen Glühen gewogen, in den ERLÉNMEYERSchen Kolben mit der $n/2$ Schwefelsäure zusammengebracht und den beim Erwärmen sich entwickelnden Sauerstoff, selbstverständlich unter Berücksichtigung aller hierzu erforderlichen Umstände, direkt mittels einer HEMPELSchen Bürette gemessen. Das aus der Messung sich ergebende Gewicht an Sauerstoff wurde dann von der eingewogenen Menge Superoxyd in Abzug gebracht und ergab so die Menge des angewandten Oxyds.

Nr.	Superoxyd	Sauerstoff	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1	0.5528	0.01260	0.54010	19.797	0.0039801	0.07879	140.51
2	0.5465	0.01230	0.53420	19.570	0.0039801	0.07789	140.60
3	0.5116	0.01106	0.50054	18.347	0.0039801	0.07302	140.51

Atomgewicht im Mittel = 140.54

Der von uns gefundene Wert für das Atomgewicht des Praseodyms ist somit fast identisch mit der von AUER v. WILSBACH gefundenen Zahl 140.57. V. SCHEELE findet 140.40, JONES gibt die Zahl 140.46 an, während BRAUNER den etwas höheren Wert 140.93 findet. Wir sind der Ansicht, daß der wahre Wert nicht weit von 140.5 abweicht.

3. Neodym.

Auch beim Neodym benutzten wir ein von uns durch Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate gewonnenes Material. Die Reinigung des Neodyms von einem Gehalte an Samarium ist nach dieser Methode relativ leicht zu bewerkstelligen, während die völlige Entfernung des Praseodyms sehr zeitraubend ist. Das von uns dargestellte Neodymoxyd war von rein himmelblauer Farbe. Nach unserer Ansicht ist diese Farbe das beste Kriterium für die Abwesenheit von Praseodym. Spuren des letzteren Elementes verursachen einen graublauen Ton, welcher bei etwas größerer Menge rötlich wird. Um beim Titrieren nicht durch die violette Farbe der Lösung getäuscht zu werden, benutzten wir, wie schon erwähnt, als Vergleichs-

lösung eine neutrale Neodymsulfatlösung von annähernd gleicher Konzentration.

Nr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1	0.5380	19.249	0.0039801	0.07661	144.54
2	0.5388	19.284	0.0039801	0.07675	144.48
3	0.5358	19.176	0.0039801	0.07632	144.49
4	0.5265	18.835	0.0039801	0.07497	144.56

Atomgewicht im Mittel = 144.52

Der gefundene Wert deckt sich fast genau mit dem von AUER angegebenen, nämlich 144.54.

4. Samarium.

Unser Samariumpräparat, welches ebenfalls durch Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate erhalten wurde, war zwar absolut frei von Neodym, enthielt aber, wie Herr Dr. EBERHARD uns mitzuteilen die Freundlichkeit hatte, eine geringe Menge Europium. Da jedoch Europium in den Monaziterden überhaupt nur in sehr geringer Menge vorkommt, wir außerdem die am schwersten lösliche Doppelnitratfraktion benutzten, so kann der Gehalt an Europium 0.1% auf keinen Fall erreicht haben. Im übrigen erhöht ein Europiumgehalt von einem vollen Prozent das Atomgewicht des Samariums erst um 0.02 Einheiten.

Nr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1	0.5576	19.265	0.0039801	0.07668	150.53
2	0.5576	19.272	0.0039801	0.07670	150.47
3	0.5583	19.306	0.0039801	0.07684	150.38
4	0.5633	19.464	0.0039801	0.07747	150.51

Atomgewicht im Mittel = 150.47

Der erhaltene Wert ist völlig identisch mit dem von URBAIN und LACOMBE am absolut reinem Material ermittelten Durchschnittswerte von 27 Bestimmungen.

5. Europium.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. G. URBAIN, Paris, welcher uns eine Quantität reines, von EBERHARD¹ als spektrosko-

¹ Z. anorg. Chem. 45, 374.

pisch rein bezeichnetes Europiumoxyd übersandte, sind wir in die Lage versetzt worden, auch das Atomgewicht dieses Elementes zu bestimmen. Das Präparat ist von URBAIN durch Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate mit Hilfe des isomorphen Magnesiumwismuthnitrates aus den Mittelfractionen zwischen Samarium und Gadolinium erhalten worden.

Nr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1	0.3961	13.530	0.0039801	0.05385	152.54
2	0.4096	13.984	0.0039801	0.05566	152.62
3	0.4115	14.054	0.0039801	0.05594	152.56

Atomgewicht im Mittel = 152.57

Die Zahl 152.57 weicht von dem Durchschnitte der URBAINschen Bestimmungen 151.94 um 0.63 Einheiten ab. Die Differenz ist also recht erheblich; den Grund dafür vermögen wir nicht anzugeben.

6. Gadolinium.

Auch ein spektroskopisch reines Gadoliniumoxyd stellte uns Herr Dr. URBAIN zur Verfügung; wir wollen nicht verfehlen, dem französischen Gelehrten, welcher sich um die Erforschung der seltenen Erden so außerordentlich große Verdienste erworben hat, unseren verbindlichsten Dank auszudrücken. Wir nehmen an, daß das Präparat durch Kristallisation der Nickeldoppelnitrate gewonnen wurde. Es ist bemerkenswert, daß die Lösung des Gadoliniumoxyds in der $n/2$ Schwefelsäure schon etwas schwieriger vor sich geht; in dieser Beziehung ist ein ganz allmählicher Übergang von der stärksten zur schwächsten Base zu bemerken.

Nr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1	0.3852	12.865	0.0039623	0.05097	157.37
2	0.3956	13.210	0.0039623	0.05234	157.40

Atomgewicht im Mittel = 157.38

Die Übereinstimmung mit der URBAINschen Zahl 157.24 ist also eine genügende.

In der Reihe der Elemente der seltenen Erden würden nun noch in Betracht kommen das Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Yttrium. Von diesen sieben Ele-

menten sind die beiden ersten, Terbium und Dysprosium, in reinem Zustande, und zwar ebenfalls von URBAIN, dargestellt worden; Holmium, Erbium und Thuliumpräparate existieren noch nicht in völliger Reinheit, dagegen sind die beiden letzten, Ytterbium und Yttrium, leicht zugänglich.

7. Ytterbium.

Über die Darstellung des Ytterbiummaterials werden wir in einer späteren Abhandlung berichten. Das von uns zur Bestimmung des Atomgewichtes benutzte Oxyd war rein weiß; die Lösung liefs keinerlei Absorptionsstreifen erkennen; es konnte demnach wesentliche Mengen von Thulium nicht enthalten. Wir können die Bemerkung von ASTRID CLEVE¹ bestätigen, daß Spuren von Thulium das Ytterbiumoxyd gelblich färben. Scandium konnte ebenfalls nicht vorhanden sein, weil durch eine weitere Zerlegung des Materials keine schwächere Base mit geringerem Atomgewichte sich abscheiden liefs. Wir halten daher unser Material, vielleicht abgesehen von einer minimalen Spur Thulium, für rein; da ein volles Prozent Thulium das Atomgewicht nur um 0.02 Einheiten erniedrigt, so ist das Material für den vorliegenden Zweck als genügend rein zu betrachten.

Das Ytterbiumoxyd löst sich nur langsam in verdünnter Schwefelsäure auf. Wir haben deshalb in diesem Falle die Säure nicht verdünnt, sondern das Oxyd mit der $\frac{1}{2}$ normalen Säure einige Stunden bei etwa 90° unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, bis völlige Lösung stattgefunden. Zuweilen findet sich noch nach mehrstündigem Digerieren ein Quantum von einigen Zehntel Milligrammen bis zu einem Milligramm ungelöst; diese Bestimmungen wurden verworfen.

Nr.	a	b	c	d	e
1	0.6424	19.617	0.0039802	0.07808	173.46
2	0.6408	19.554	0.0039802	0.07783	173.60
3	0.6403	19.544	0.0039802	0.07779	173.55
4	0.6466	19.743	0.0039802	0.07858	173.48

Atomgewicht im Mittel = 173.52

Auch diese Zahl weicht nicht wesentlich von den bisherigen Bestimmungen von NILSON, A. CLEVE und BRAUNER, deren Mittel 173.1 ist, ab.

¹ Z. anorg. Chem. 32, 134.

8. Yttrium.

Für die Bestimmung des Atomgewichtes des Yttriums stand uns ein Präparat von POSTIUS zur Verfügung, welches wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Herrn Prof. Dr. MUTHMANN, München, verdanken. Nach den Angaben von EBERHARD ist dieses Präparat spektroskopisch rein. Außerdem haben wir ein Präparat eigener Darstellung benutzt. Als Ausgangsprodukt verwandten wir ein durch Kombination mehrerer bekannter Methoden dargestelltes Präparat mit dem Atomgewicht 89.6. Herr Dr. EBERHARD in Potsdam hatte die große Liebenswürdigkeit, dieses Yttriumoxyd spektroskopisch zu untersuchen. Es stellte sich bei der Untersuchung heraus, daß das Präparat von allen benachbarten Erden absolut frei war, jedoch nicht unbeträchtliche Mengen von Lanthan enthielt. Mehrere Versuche, das Atomgewicht herunterzudrücken, mißlangen. Wir entschlossen uns daher, die Chromatmethode von MUTHMANN und BÖHM anzuwenden, da bei dieser das Lanthan sich von allen Erden zuerst abscheidet, während das Yttrium eines der leichtest löslichen Chromate bildet. Die erste Fraktion besaß ein Atomgewicht von 89.82, die zweite ergab die Zahl 89.51, die dritte 89.32, eine Zahl, welche auch nach zwei weiteren Fraktionen nicht erniedrigt werden konnte. Wir waren daher zu der Annahme berechtigt, daß das Präparat rein sei; die Farbe des Oxyds war rein weiß.

Die Bestimmungen ergaben folgende Zahlen:

Yttriumoxyd von POSTIUS:

Nr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
1	0.3677	19.625	0.0039647	0.07781	89.42
2	0.4928	26.327	0.0039647	0.10438	89.31
3	0.3660	19.470	0.0039801	0.07749	89.36

Atomgewicht im Mittel = 89.36

Yttriumoxyd eigener Darstellung:

Nr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
4	0.3660	19.474	0.0039801	0.07751	89.33
5	0.3704	19.698	0.0039801	0.07840	89.39
6	0.3635	19.348	0.0039801	0.07701	89.29

Atomgewicht im Mittel = 89.34

Die neueren Bestimmungen des Atomgewichtes des Yttriums schwanken zwischen 88.45 und 89.11 und zwar sind gerade die letzten Bestimmungen die niedrigsten. Es könnte nun den Anschein haben, als ob der Grund allein darin läge, daß die späteren Autoren ein immer reineres Präparat in Händen gehabt hätten. Wir halten es jedoch für ausgeschlossen, daß Forscher wie CLEVE, MARIGNAC und JONES ein Yttriumoxyd mit so erheblichen Verunreinigungen benutzt haben, wie sie hier in Frage kommen würden. Nehmen wir als verunreinigenden Bestandteil das Lanthan, also das Element mit nächst höherem Atomgewichte an, so müßte, da das Präparat von POSTIUS [Atomgewicht = 88.45] bestimmt rein gewesen ist, z. B. das Yttriumoxyd von CLEVE [Atomgewicht = 89.11] mindestens 1.3 % Verunreinigungen enthalten haben; das MARIGNACsche Yttriumoxyd [Atomgewicht = 88.88] müßte über 0.8 % andere Oxyde enthalten. Die Annahme ist also wohl gerechtfertigt, daß die Differenzen im wesentlichen in der Bestimmung des Atomgewichtes zu suchen sind; eine Annahme, deren Richtigkeit dadurch gestärkt wird, daß wir mit dem Yttriumoxyde von POSTIUS eine wesentlich höhere, mit dem unsrigen Präparate übereinstimmende Zahl erhielten. Vielleicht sind gerade bei der Atomgewichtsbestimmung des Yttriums nach der Sulfatmethode die oben erwähnten Fehler am schwersten zu vermeiden.

Die von uns erhaltenen Zahlen für die Atomgewichte einer Anzahl von Elementen der seltenen Erden sind für

Lanthan	139.09	139.17
Praseodym	140.54	140.62
Neodym	144.52	144.60
Samarium	150.47	150.56
Europium	152.57	152.66
Gadolinium	157.38	157.47
Ytterbium	173.52	173.52
Yttrium	89.35	89.40

Die Zahlen der ersten Reihe sind die direkt gefundenen; die zweite Reihe gibt die Zahlen reduziert auf den luftleeren Raum. Diese Reduktion ist für die Einstellung der Säure (Wägung von Natriumkarbonat mit Aluminiumgewichten) fast absolut belanglos; für die eigentlichen Bestimmungen (Wägung der Oxyde mit Aluminiumgewichten) beträgt die Korrektur beim Yttrium + 0.05, beim Lanthan, Praseodym und Neodym + 0.08 und beim Samarium, Europium und Gadolinium + 0.09. Für das Ytterbium fällt die Kor-

rektur fort, da wir das Ytterbiumoxyd mit Messinggewichten gewogen haben.

Was nun die Genauigkeit einer einzelnen Bestimmung des Atomgewichtes in der beschriebenen Weise betrifft, so würden, unter der Voraussetzung, daß der Titer der Säure durch eine Reihe von Bestimmungen genau festgelegt worden ist, die zwei für die Ermittlung der Menge des angewandten Oxyds erforderlichen Wägungen bei 0.1 mg Empfindlichkeit der Wage im ungünstigsten Falle um 0.2 mg von der Wirklichkeit abweichen. Dieser Fehler entspricht in unserem Falle ± 0.05 Einheiten. Beim Zurücktitrieren mit Natronlauge schätzen wir die Unsicherheit auf 2 Tropfen unserer Bürette, d. h. auf einen Tropfen zu viel oder einen Tropfen zu wenig. Die Tropfen der angewandten Bürette hatten ein Volumen von $\frac{1}{30}$ ccm. Der Fehler erreicht darnach rechnerisch beim Yttrium ± 0.07 , beim Ytterbium ± 0.13 Einheiten. Wenn sich nun die beiden genannten Fehler addieren, so kann die Ungenauigkeit beim Yttrium ± 0.12 und beim Ytterbium ± 0.18 Einheiten betragen. Es würde dies der extremste Fall bei einer Einzelbestimmung sein. Es kann darnach wohl behauptet werden, daß die oben von uns gefundenen Zahlen ganz erheblich genauer sind.

Durch die von uns auf volumetrischem Wege ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen, welche in Anbetracht der uns zur Verfügung stehenden Hilfsmittel sich naturgemäß nicht vergleichen lassen mit solchen Bestimmungen, welche von berufeneren Seiten mit allem erforderlichen Raffinement bewerkstelligt werden, glauben wir gezeigt zu haben, daß diese einfache Methode in beachtenswerter Weise die Schwierigkeiten, welche sich der Atomgewichtsbestimmung der Elemente der seltenen Erden bisher entgegenstellten, vermeidet; wir sind deshalb der Ansicht, daß die Methode bei ihrer Anwendung für die exakte Bestimmung der Atomgewichte mit relativ geringer Mühe zu äußerst genauen Resultaten führen wird.

Vienenburg a/Harz, Laboratorium der Königl. Berginspektion, Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1906.

Über die verschiedenen Modifikationen des Bleioxyds.

Von
RUDOLF RUER.

I.

In meiner Mitteilung über Bleioxychloride¹ ist erwähnt, daß das für die dort mitgeteilten Versuche verwandte von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin als chemisch rein bezogene Bleioxyd, dessen Schmelzpunkt zu 835° bestimmt wurde, ursprünglich eine bräunlich-gelbe Farbe zeigte, die beim Erhitzen auf ca. 600° und nachfolgendem Erkalten in ein helles Gelb übergegangen war. Durch Prüfung mit verdünnter Salpetersäure konnte festgestellt werden, daß der Gehalt des Präparates an Mennige jedenfalls weniger als 1/2% betrug. Das wird auch durch folgenden Versuch bewiesen, durch den zugleich die Temperatur des Farbenwechsels als zwischen 500 und 600° (korrigiert zwischen 520 und 620°) liegend bestimmt wurde.

30.6431 g Bleioxyd wurden in bedecktem Platintiegel mittels eines elektrischen Widerstandsofens allmählich auf 600° erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug:

Bei 300° (unkorrigiert)	nach 1/2 Stunde	25.1 mg	— 0.082 %
„ 320°	„ 1/2 „	37.0 „	— 0.121 %
„ 360°	„ 1/2 „	4.5 „	— 0.015 %
„ 500°	„ 1 „	2.0 „	— 0.006 %
„ 600°	„ 1 „	3.5 „	— 0.011 %
Sa.:		72.1 mg	— 0.235 %

Nach dem Erhitzen auf 520° (korrigiert) und nachfolgendem Erkalten hatte das Bleioxyd noch seine ursprüngliche gelbbraune Farbe behalten. Nach dem Erhitzen auf 620° (korrigiert) und nach-

¹ Z. anorg. Chem. 49, 365.

folgendem Erkalten war es hellgelb geworden. Da dabei nur ein Gewichtsverlust von 0.011 % stattfand, so kann der Gehalt des auf 520° erhitzt gewesenen und in der Farbe noch unveränderten Präparates an Mennige hiernach höchstens $\frac{1}{2}$ % betragen haben.

Das Bleioxyd behielt seine hellgelbe Farbe auch bei äußerst langsamem Erkalten in bedecktem Tiegel bei. Der Versuch wurde ebenfalls wieder im elektrischen Ofen ausgeführt. Die Abkühlung von 620° auf 100° dauerte 7 Stunden. Das Bleioxyd war, wie gesagt, vollständig hellgelb geblieben.

Mischt man Mennige mit gelbem Bleioxyd in einer Reibschale, indem man vorsichtig jeden Druck vermeidet (s. u.), so bringt eine Beimengung von ca. 1 % Mennige noch keine wesentliche Nuancenänderung hervor. Trotzdem erschien es nicht ausgeschlossen, daß eine unter $\frac{1}{2}$ % betragende Beimengung von Mennige die Ursache der braungelben Farbe des verwendeten Bleioxyds sei; denn man kann ja annehmen, daß nur die Oberfläche der einzelnen Teilchen mit einer dünnen Schicht Mennige überzogen sei, in welchem Fall eine sehr geringe Menge Mennige einen solchen Effekt hervorbringen könnte.

Dagegen spricht aber die Tatsache, daß die hellgelbe Farbe des Bleioxyds durch Reiben und Druck wieder in die gelbbraune übergeht. Streicht man z. B., indem man gleichzeitig einen Druck ausübt, mittels eines Platinspatels über eine kleine, auf Papier befindliche Probe des hellgelben Oxyds, so hebt sich die betreffende Stelle als rotgelber Streifen von den nicht berührten gelb gebliebenen Stellen ab. Beim Reiben in einer Reibschale bleibt die gelbe Farbe des Bleioxyds nur dann einige Zeit erhalten, wenn man vorsichtig jeden Druck vermeidet. Bei längerem Reiben, besonders unter Ausübung eines, wenn auch nur mäßigen Druckes, wird die Farbe allmählich gelbbraun, und es gelingt auf diese Weise, dem durch Erhitzen hellgelb gewordenen Präparate allmählich wieder bis auf einen ganz geringen Unterschied seine ursprüngliche gelbbraune Farbe zurückzugeben. Erhitzt man nun wieder auf ca. 620°, so nimmt das Präparat nach darauffolgendem Erkalten wieder eine hellgelbe Farbe an. Nun könnte man allerdings immer noch einwenden, daß durch das Reiben resp. durch die durch das Reiben hervorbrachte Temperaturerhöhung eine oberflächliche Oxydation des Bleioxyds zu Mennige und hierdurch eine Änderung der Farbe hervorgebracht werden könnte. Das ist aber aus dem Grunde nicht anzunehmen, weil, wie oben erwähnt, das Bleioxyd bei sehr langsamem Erkalten von ca. 600° auf gewöhnliche Temperatur die

einmal angenommene hellgelbe Farbe beibehielt. Während des Erkalstens verweilte es sicher längere Zeit bei der Temperatur, die für die Oxydation zu Mennige die günstigste ist. Das hellgelbe Bleioxyd zeigt also (in reinem Zustande) eine sehr geringe Neigung, sich zu Mennige zu oxydieren.

Herr Geheimrat WALLACH hatte die grofse Liebenswürdigkeit, mir den folgenden Versuch vorzuschlagen und mir dazu ein prachtvoll kristallisiertes Präparat von Bleioxyd zur Verfügung zu stellen. Es waren grofse, vollkommen durchsichtige Blätter von hellgelber Farbe. Es wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mittels eines Glasstabes auf sie ein Druck ausgeübt, wobei sich die gedrückten Stellen nach kurzer Zeit als rote Flecken von der hellgelb gebliebenen Umgebung deutlich abhoben.

Das gelbbraune Bleioxyd verdankt also seine Farbe nicht der Beimengung einer höheren Oxydationsstufe des Bleis.

Wir müssen vielmehr die Anwesenheit einer anderen Modifikation des Bleioxyds annehmen, zumal hier nicht wie beim Quecksilberoxyd die Möglichkeit einer blofsen Verschiedenheit in der Korngröfse vorliegt, denn das durch Reiben entstehende Oxyd hat eine dunklere Farbe, als das ursprüngliche. Der Farbumschlag ist dann durch eine zwischen 520 und 620° stattfindende Umwandlung in das bei höherer Temperatur stabile hellgelbe Bleioxyd zu erklären. Diese Umwandlung geht allmählich vor sich und um so schneller, je höher die Temperatur ist. Die Aufnahme einer Erhitzungskurve liefs keine merkliche Wärmeentwicklung bei der Umwandlung des braungelben Präparates in das hellgelbe erkennen. Die oben erwähnte Tatsache, dafs das auf 620° erhitzte Bleioxyd auch bei sehr langsamem Erkalten hellgelb geblieben war, zeigt, dafs diese Umwandlung praktisch nicht reversibel ist. Um sie herbeizuführen, bedarf es, wie erwähnt, des Reibens oder des Druckes.

Es liegt nun zunächst die Möglichkeit vor, dafs der Druck eine Verschiebung des Gleichgewichtes hervorruft, dergestalt, dafs hierdurch eine bei höherem Drucke stabile Modifikation entstände, deren Rückverwandlung in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation mit sehr geringer Geschwindigkeit, die praktisch Null ist, stattfände.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde das hellgelbe Bleioxyd einem sehr hohen hydrostatischen Drucke ausgesetzt. Ich benutzte

dazu den von Herrn Professor TAMMANN¹ konstruierten Druckapparat, den er mir zu diesem Zwecke zur Verfügung zu stellen die Güte hatte. Das hellgelbe Bleioxyd wurde in einem Reagenzglas mit Wasser überschichtet und mittels Rizinusöls als Druckflüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde lang ein Druck von ca. 3200 Atm. darauf ausgeübt. Eine Farbenänderung war nicht zu bemerken. Ebenso wenig trat eine Farbenänderung ein, als in dem von TAMMANN beschriebenen Glasgefäße² das Bleioxyd unter Benzol bei Benutzung von Quecksilber als Druckflüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde lang einem Drucke von ca. 2000 Atm. ausgesetzt wurde. Nun kann man allerdings über die Gröfse des Druckes, den die Hand mittels eines starren Körpers auf eine feste Unterlage in Maximo auszuüben vermag, mangels Kenntnis der Gröfse der gedrückten Fläche keinerlei Angaben machen. Derselbe kann recht beträchtlich sein. Man kann ohne erhebliche Anstrengung beispielsweise mittels eines Glasstabes auf eine feste Unterlage einen Druck von 10 kg ausüben. Bei 1 qmm Berührungsfläche würde das schon einem Drucke von 1000 Atm. entsprechen. Wie grofs die Berührungsfläche in Wirklichkeit ist, wenn zwei Körper sich in zwei praktisch vollständig glatten Flächen berühren, entzieht sich durchaus unserer Kenntnis. Dennoch erscheint es nach obigen Versuchen höchst unwahrscheinlich, dafs der Druck, d. h. also der nach allen Seiten gleichmäfsig wirkende hydrostatische Druck, indem er eine Verschiebung des Gleichgewichtes bewirkt, die Ursache der Umwandlung sei.

Die Wirkung des mittels eines starren Körpers ausgeübten ungleichmäfsigen Druckes und ebenso des Reibens ist höchst wahrscheinlich auf dadurch hervorgerufene Zerrungen und Scherungen der kleinen Kristalle zurückzuführen. Ist nämlich das hellgelbe Bleioxyd unter den gegebenen Verhältnissen, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabil, so kann den durch diese Zerrungen und Scherungen aus ihrer Lage gebrachten Teilchen der einzelnen Kristalle Gelegenheit gegeben werden, eine andere, stabile Lage einzunehmen.

Die obigen Beobachtungen machen es also wahrscheinlich, dafs das hellgelbe Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist. Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit jedoch auferordentlich gering, praktisch Null, so dafs es

¹ TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, S. 194, Fig. 64.

² l. c. S. 196, Fig. 65.

scheinbar stabil ist. Ungleichmäßiger Druck und Reiben resp. die dadurch hervorgerufenen Zerrungen und Scherungen bewirken eine Beschleunigung der Umwandlungsgeschwindigkeit, infolgedessen der allmähliche Übergang in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation stattfindet.

Ich fand das spezifische Gewicht des gelben Oxyds, welches auf 650° erhitzt gewesen war, zu 9.52 bei 20° (bezogen auf Wasser von 4°), und das spezifische Gewicht eines daraus durch langes Reiben erhaltenen braungelb gefärbten Präparates unter denselben Verhältnissen zu 9.37. Jedoch möchte ich aus dieser Beobachtung keine Schlüsse bezüglich der Wirkung des Druckes ziehen. Es ergab sich nämlich, daß das Präparat beim Reiben (jedenfalls durch Anziehung von Wasser und Kohlensäure aus der Luft) sein Gewicht vermehrt hatte, denn es erlitt bei nachträglicher Erhitzung auf 650° einen Gewichtsverlust von 0.45 %₀. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die beobachtete Verringerung des spezifischen Gewichtes ganz oder teilweise hierdurch verursacht ist.

Die rein hellgelbe Farbe des Bleioxyds geht bei längerem Stehen in direktem Sonnenlichte in eine etwas stumpfere über.

Wie schon erwähnt, zeigt die hellgelbe Modifikation des Bleioxyds (in reinem Zustande s. u.) nur geringe Neigung, sich an der Luft zu oxydieren. Das durch Reiben hieraus erhaltene gelbbraune Präparat zeigte ein hiervon abweichendes Verhalten, indem es nach ca. 1 stündigem Erhitzen auf 470°, der für die Oxydation zu Mennige günstigsten Temperatur, reichliche Mengen von Mennige enthielt. Ein auf gleiche Weise behandeltes hellgelbes Bleioxyd enthielt nur ganz geringe Spuren von Mennige.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß eine gewöhnliche käufliche Bleiglätte gegenüber dem von mir benutzten reinen Bleioxyd ein abweichendes Verhalten zeigte. Ihre ursprüngliche Farbe war ebenfalls gelbbraun; wurde sie bis 620° erhitzt und dann in gewöhnlicher Weise im Exsikkator erkalten gelassen, so hatte auch sie eine hellgelbe Farbe angenommen. Liefs man aber das Erkalten auf gewöhnliche Temperatur im elektrischen Ofen langsam vor sich gehen (der Versuch wurde in ganz analoger Weise, wie der auf S. 266 mitgeteilte ausgeführt), so war die hellgelbe Farbe in eine hellrote übergegangen, und es konnte durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure die Anwesenheit reichlicher Mengen von Mennige nachgewiesen werden. Aus diesem Versuche in Verbindung mit dem Verhalten des reinen, hellgelben Bleioxyds geht also hervor, daß

die Oxydation des hellgelben Bleioxyds an der Luft zu Mennige durch die Anwesenheit geringer Beimengungen katalytisch beschleunigt wird.

II.

Es ist nach obigem vor allem der Nachweis zu erbringen, daß das hellgelbe Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist.

Die Beobachtung, daß gelbes Bleioxyd beim Reiben seine Farbe ändert, rührt wohl zuerst von BERZELIUS her, welcher in seinem Lehrbuche¹ darüber sagt: „Das Bleioxyd ist gelb, aber es hat einen rotgelben, beinahe roten Strich und ein rotgelbes Pulver.“

Eine besonders eingehende Untersuchung verdanken wir GEUTHER, der in seiner Abhandlung: „Über das gelbe und das rote Bleioxyd“² mehrere Darstellungsmethoden für gelbes und rotes Bleioxyd angab und die Eigenschaften der auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparate miteinander verglich.

Er fand das spezifische Gewicht des gelben Oxyds zwischen 9.28 und 9.36, also etwas niedriger wie oben angegeben.³

Das spezifische Gewicht des roten Bleioxyds fand er stets niedriger, als das des gelben, aber je nach der Darstellung und Reinheit seiner Präparate ziemlich verschieden; und zwar zwischen 9.126 bei 15° und 8.74 bei 14°. Den letzten Wert fand er bei einem dicht pulverig-kristallinen, durch Einkochen mit Natronlauge dargestellten, nach seiner Angabe ganz reinem roten Oxyd.

In Anbetracht unserer auf Grund der oben mitgeteilten Versuche ausgesprochenen Vermutung, daß das gelbe Bleioxyd nur bei höherer Temperatur stabil sei, erscheint eine Beobachtung von GEUTHER einigermaßen befremdend. GEUTHER konnte nämlich durch Kochen von Bleihydrat mit Natronlauge je nach Konzentration derselben entweder gelbes oder rotes Bleioxyd erhalten, und zwar entsteht mit verdünnter, unter 105° siedender Natronlauge gelbes, mit konzentrierter, bei 110° und darüber siedender Natronlauge rotes Oxyd. Man könnte hiernach zu der Annahme neigen, daß das gelbe Bleioxyd die bei gewöhnlicher Temperatur beständige Modifikation des Bleioxyds sei.

Meine Versuche zeigten zunächst, daß die Verschiedenheit der Siedepunkte der verwendeten Natronlauge nicht die Ursache für die

¹ BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. 2, S. 613.

² Lieb. Ann. 219, 56.

³ Vergl. dazu DITTE, Compt. rend. 94, 1310.

Entstehung der verschiedenen Modifikationen des Bleioxyds sein kann. Das benutzte Bleihydrat war ebenfalls von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin bezogen.

Wurde es mit konzentrierter Natronlauge (2 Teile Natriumhydroxyd in 3 Teilen Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur übergossen, so ging die ursprünglich weisse Farbe nach einigen Minuten in eine gelbliche und weiter gelblichbraune über und war nach einigen Stunden vollkommen rot geworden. Schon gebildetes gelbes Oxyd wandelt sich nicht so leicht in rotes um, es erleidet mit derselben Natronlauge bei 12stündigem Stehen keine Farbenänderung. Doch ist auch hier ein Erhitzen bis zum Kochen nicht notwendig. Ein auf nassem Wege nach GEUTHER (s. u.) hergestelltes gelbes Oxyd färbte sich beim Erhitzen mit obiger Natronlauge im Wasserbade auf ca. 80° nach kurzer Zeit schon deutlich rot. Bei einem anderen hellgelben Präparate, welches auf trockenem Wege durch Erhitzen des käuflichen reinen Bleioxyds auf 620° dargestellt worden war, ging die Umwandlung erst beim Erhitzen im siedenden Wasserbade mit merklicher Schnelligkeit vor sich.

Umgekehrt wurde gelbes und rotes Bleioxyd in zugeschmolzenen Röhren mit 10%-iger Natronlauge auf ca. 150° erhitzt. Hierbei entstanden allerdings, indem die Natronlauge das Glas angriff, reichliche Mengen von kieselsaurem Blei. So weit aber das Bleioxyd nicht in das Silikat verwandelt war, war es unverändert geblieben. Das gelbe Oxyd hatte seine gelbe, das rote seine rote Farbe behalten.

Es kommt hiernach also nicht auf die Temperatur, bei der das Bleioxyd entsteht, sondern auf die Konzentration der verwendeten Natronlauge an.

Eine Entscheidung darüber, ob gelbes Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist oder nicht, läßt sich durch Bestimmung der Löslichkeit der verschiedenen Oxyde erbringen. Ich stellte zu diesem Zwecke gelbes und rotes Bleioxyd durch Einwirkung von Natronlauge auf Bleihydroxyd nach der Vorschrift von GEUTHER her.

1. Das gelbe Bleioxyd, erhalten durch Kochen von Bleihydroxyd mit 10%-iger Natronlauge, bildete nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Wasserbade ein krystallinisches Pulver von gelblich grüner Farbe. Sein spezifisches Gewicht bei 20° wurde zu 9.50 bestimmt, also ebenfalls etwas höher wie GEUTHER angibt. Beim Erhitzen auf 650° verlor es 0.19% und nahm dabei eine

rein hellgelbe Farbe an. Sein spezifisches Gewicht betrug jetzt 9.55 bei 20°.

2. Das rote Bleioxyd wurde erhalten durch Kochen von Bleihydrat mit einer Natronlauge, die durch Auflösen von 2 Teilen Natriumhydroxyd in 3 Teilen Wasser erhalten wurde. Es bildete nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Wasserbade ein lebhaft rot gefärbtes krystallinisches Pulver von 9.28 spezifischem Gewicht bei 20°. Für die Differenz mit der Angabe GEUTHERS, der wie schon erwähnt, bei einem auf gleiche Weise hergestelltem Produkte ein weit geringeres spezifisches Gewicht (8.74 bei 14°) fand, fehlt mir die Erklärung. Möglich ist es immerhin, daß sein Produkt noch etwas wasserhaltig war. Bei dem hohen spezifischen Gewichte des Bleioxyds wird natürlich schon ein geringer Wassergehalt das Resultat der Bestimmung außerordentlich fälschen können. Mein Präparat erlitt beim Erhitzen auf 720° einen Gewichtsverlust von nur 0.04% und war dabei in das hellgelbe Oxyd übergegangen, dessen spezifisches Gewicht zu 9.57 bei 20° bestimmt wurde.

Der Farbenwechsel beim Erhitzen vollzieht sich bei dem auf nassem Wege hergestellten roten Oxyd schwieriger und langsamer wie bei dem durch Reiben erzeugten gelbbraunen Oxyd. Letzteres nimmt beim Erhitzen auf 620° schon recht schnell eine rein gelbe Farbe an; beim Erhitzen auf 640° bedarf es hierzu höchstens einiger Minuten. Das mittels Natronlauge dargestellte rote Oxyd dagegen zeigte nach dreistündiger Erhitzung auf 620° und darauffolgendem Erkalten noch eine rote Farbe, wenn diese auch, verglichen mit der ursprünglichen Farbe, etwas heller und stumpfer geworden war. Auch ein eine Stunde lang bei 640° gehaltenes Präparat war nach dem Erkalten noch rot gefärbt. Es bedurfte hier eines etwa 1/2-stündigen Erhitzens auf 720°, damit das Präparat nach darauffolgendem Erkalten eine hellgelbe Farbe zeigte.

Die Löslichkeit wurde durch Bestimmung der Leitfähigkeit der durch Schütteln des Bleioxyds mit Wasser erhaltenen gesättigten Lösung ermittelt.¹ Ich führte die Bestimmungen im hiesigen Institute für physikalische Chemie aus, wozu Herr Prof. DOLEZALEK freundlichst Gelegenheit gab. Die Angaben beziehen sich auf 22° C. Das verwendete Gefäß hatte eine Widerstandskapazität von 0.19054 cm⁻¹. Das Leitvermögen des benutzten, durch Ausfrieren gereinigten

¹ Vergl. F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen, Leipzig 1898.

Wassers betrug $1.88 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dieser Betrag wurde auf das gemessene Leitvermögen der Lösung in Anrechnung gebracht. Die Versuche zeigten, daß nach einem Schütteln von ca. 5 Minuten ein Wert erreicht wurde, der sich bei weiterem Schütteln nur sehr langsam änderte. Immerhin konnte keine absolute Konstanz der Leitfähigkeit erzielt werden, was wohl im wesentlichen in der Einwirkung der alkalisch reagierenden Lösung des Bleioxyds auf das Glas seinen Grund hat. Doch fällt die hierdurch in den Werten vorhandene Unsicherheit für den vorliegenden Zweck nicht ins Gewicht. Insbesondere überzeugte ich mich davon, daß die durch Erhitzen des roten Bleioxyds mit Wasser auf 40° erhaltene Lösung nach einigem Stehen bei 22° C. ein nur wenig vermehrtes Leitvermögen zeigte, indem dasselbe von $14.35 \cdot 10^{-6}$ auf $16.06 \cdot 10^{-6}$ gewachsen und jedenfalls noch weit unterhalb des Wertes geblieben war, den eine mit gelbem Bleioxyd bei 22° gesättigte Lösung aufweist.

Die Resultate sind in beifolgender Tabelle zusammengestellt. Die Löslichkeit in Gramm-Äquivalenten pro Liter wurde unter der Voraussetzung berechnet, daß sich das Bleioxyd als Hydrat in Lösung befindet und vollständig dissoziiert ist. Sollte diese nach unseren Erfahrungen vollständig zulässige Annahme nicht zutreffen, und sich eine irgend wie in Betracht kommende Menge wasserfreien Bleioxyds in Lösung befinden, so würde dadurch das Verhältnis

Tabelle.

Löslichkeit der Bleioxyds in Wasser bei 22° .

	Leit- vermögen	g. Äquival. im Liter
1. Gelbes Bleioxyd, aus Bleihydroxyd durch Kochen mit 10 % Natronlauge nach GEUTHER	26.11×10^{-6}	1.03×10^{-4}
2. Rotes Bleioxyd, aus Bleihydroxyd durch Kochen mit konz. Natronlauge nach GEUTHER	14.35×10^{-6}	0.56×10^{-4}
3. Gelbes Bleioxyd, aus 1. durch Erhitzen auf 630°	26.58×10^{-6}	1.05×10^{-4}
4. Gelbes Bleioxyd, aus 2. durch Erhitzen auf 740°	25.54×10^{-6}	1.00×10^{-4}
5. Gelbes Bleioxyd, aus käuflichem, reinem, gelbbraunem Bleioxyd durch Erhitzen auf 620°	27.71×10^{-6}	1.09×10^{-4}
6. Gelbbraunes Bleioxyd, käufliches, reines . .	27.92×10^{-6}	1.10×10^{-4}
7. Gelbbraunes Bleioxyd, erhalten durch längeres Reiben von 5.	28.56×10^{-6}	1.12×10^{-4}

der auf Grund obiger Annahme berechneten Löslichkeiten zu einander nicht verändert, da die Menge, die sich als wasserfreies Bleioxyd in Lösung befände, nach dem Massenwirkungsgesetz wegen der konstanten aktiven Masse des Wassers der Menge des gelösten Bleihydrats proportional ist. Als Ionenbeweglichkeiten sind angenommen bei $t = 22^{\circ}$:

für $\frac{1}{2}$ Pb 67 und
für OH 187.

Aus der Tabelle (Versuch 1, 3, 4, 5) erkennt man zunächst, daß die für das gelbe Bleioxyd ermittelten Löslichkeiten, unabhängig von der Herstellungsweise, untereinander eine Übereinstimmung bis auf etwa 10 % zeigen. Diese Übereinstimmung ist nach unseren Erfahrungen als genügend zu bezeichnen.

Die Löslichkeit des gelben Bleioxyds ist nahezu doppelt so groß als die des nach GEUTHER dargestellten roten Bleioxyds, (Versuch 2), sodaß hiermit die Instabilität des gelben Bleioxyds bei gewöhnlicher Temperatur nachgewiesen ist.

Die für die gelbbraun gefärbten Bleioxyde und zwar sowohl für das käufliche reine Oxyd, wie für das aus hellgelbem Bleioxyd durch Reiben erhaltene Präparat (Versuch 6 und 7) ermittelte Löslichkeit stimmt mit der für das hellgelb gefärbte Oxyd gefundenen Löslichkeit überein. Da nicht anzunehmen ist, daß diese Präparate frei von hellgelbem Oxyd sind, erscheint dies Resultat nicht auffallend.

III.

Wir haben also festgestellt, daß das hellgelbe Bleioxyd

1. bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist, da es eine größere Löslichkeit im Wasser besitzt, als das nach GEUTHER durch Einwirkung von konzentrierter Natronlauge auf Bleihydrat hergestellte rote Oxyd und daß es

2. bei höherer Temperatur die stabile Modifikation darstellt, da die anderen Bleioxyde bei genügend hoher Temperatur in dieses übergehen.

Durch den Beweis, daß das hellgelbe Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur in der Tat instabil ist, ist die auf Grund der im ersten Teile mitgeteilten Versuche als wahrscheinlich ausgesprochene Vermutung so gut wie sichergestellt, daß nämlich „die Wirkung des Reibens und des Druckes nur auf der Beschleunigung

einer Umwandlung beruht, die von selbst vor sich gehen kann, deren Geschwindigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen jedoch praktisch Null ist“. Der Beweis würde vollständig einwandfrei und lückenlos sein, falls man sicher wäre, daß das nach GEUTHER auf nassem Wege hergestellte, bei gewöhnlicher Temperatur stabilere rote Bleioxyd identisch wäre mit der Modifikation, die durch Reiben und Druck aus dem gelben entsteht und durch dessen Anwesenheit die gelbbraune Farbe des geriebenen Bleioxyds hervorgerufen wird. Zu dieser Annahme geben aber die Versuche keine Berechtigung. Sie haben sogar (s. S. 272) ein verschiedenes Verhalten beider Produkte in der Hinsicht ergeben, daß das geriebene braungelbe Bleioxyd leichter und bei niedrigerer Temperatur in das hellgelbe übergeht, als das rote Bleioxyd. Allerdings möchte ich dieser Verschiedenheit keinen zu großen Wert beilegen, da wir es hier mit einem Geschwindigkeitsphänomen zu tun haben. Ein scharfer Übergangspunkt ist ja nicht zu beobachten und wir können daher nicht wissen, welches die wahre Temperatur des Umwandlungspunktes in das hellgelbe Oxyd ist. Möglicherweise liegt diese Temperatur beträchtlich unterhalb derjenigen, bei der der Farbenwechsel zu beobachten ist.

Wir müssen es daher zur Zeit unentschieden lassen, ob die durch Reiben und Druck aus dem hellgelben Oxyde entstehende Modifikation und das nach GEUTHER mittels konzentrierter Natronlauge hergestellte Oxyd identisch sind oder nicht.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie, Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1906.

Über die Einwirkungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, Kohlendioxyds und Wasserdampfes auf Kohlenstoff.

Von

P. FARUP.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

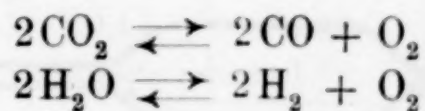
Nach den Angaben, die sich in den chemischen Hand- und Lehrbüchern befinden, reagieren die Gase Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf bei Rotglut mit Kohle.

Genauere Angaben über diejenigen Temperaturen, wo diese Gase meßbar zu reagieren anfangen und überhaupt über die Geschwindigkeit dieser Reaktionen, liegen noch nicht vor. Da ich bei einigen Gleichgewichtsmessungen zu der Tatsache geführt wurde, daß die Temperaturen, bei denen einerseits Sauerstoff und andererseits Kohlendioxyd und Wasserdampf mit Kohle eben zu reagieren beginnen, ganz außerordentlich voneinander abweichen, habe ich diese drei Reaktionen unter Einhaltung von gleichen Versuchsbedingungen untersucht.

Der Umstand, daß die Geschwindigkeit, mit der Kohlendioxyd und Wasserdampf mit Kohle reagieren, so außerordentlich viel kleiner ist als die Geschwindigkeit mit der Sauerstoff reagiert in Verbindung mit den neuerdings von W. NERNST und H. VON WARTENBERG¹ bestimmten Dissoziationsgraden von Kohlendioxyd und Wasserdampf bei hohen Temperaturen, führte mich zu der Vermutung, daß alle diese Reaktionen auf eine einzige Reaktion, nämlich auf die zwischen Kohle und Sauerstoff zurückzuführen wären. Wenn

¹ Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse, 1905, Heft 1.

Kohlendioxyd oder Wasserdampf mit Kohle reagieren, sollte also in beiden Fällen der Prozess zwischen dem von diesen Gasen durch Dissoziation abgespalteten Sauerstoff und dem Kohlenstoff derjenige sein, der für die Geschwindigkeit der Reaktion maßgebend ist. Die Abspaltungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs muß dann so groß sein, daß in jedem Augenblicke das Gleichgewicht in den Systemen:

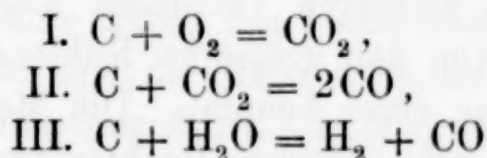


praktisch aufrecht erhalten wird.

Inwieweit sich die erwähnte Vermutung stichhaltig erwiesen hat, werden die unten mitgeteilten experimentellen Daten zeigen.

Versuchsanordnung.

Um die Geschwindigkeit der Reaktionen:



unter Einhaltung von genau denselben Bedingungen messen zu können, ist die folgende Versuchsanordnung gewählt worden.

Die Gase wurden in einem kontinuierlichen Strome durch ein Porzellangefäß von der aus Fig. 1 ersichtlichen Form geleitet, und zwar wurden sie durch das Ansatzrohr (a) zugeleitet und durch das enge Kapillarrohr (b) abgeleitet. Die Heizung des Porzellangefäßes geschah durch einen elektrischen Widerstandsofen, der sich für Temperaturen bis zu 900° sehr gut bewährt hat. Der Ofen ist von HUNTER¹ näher beschrieben worden und läßt sich sehr einfach durch Bewickelung eines mit Asbestpapier isolierten Kupferrohres mit Nickeldraht anfertigen.

Die Temperatur in dem Porzellangefäß wurde in üblicher Weise mittels eines von W. C. HERAEUS bezogenen Thermoelementes von Platin und 10 % Platin-Rhodium bestimmt. Das Thermoelement wurde in das einerseits zugeschmolzene, dünnwandige und glasierte Porzellanrohr (c Fig. 1) eingeführt.

Die Kohle (d Fig. 1), die mir von Herrn Direktor VIERTTEL (Gebr. Siemens u. Co.) zur Verfügung gestellt wurde, wurde in

¹ Zeitschr. phys. Chem. 53, 441.

Form der gewöhnlichen elektrischen Bogenlampenkohlen angewendet. Die Kohlenstäbe hatten einen Querschnitt von 4 mm, und es wurden solche von zwei verschiedenen Längen (9 und 4.5 cm) benutzt. Die ganze Oberfläche der Kohlenstäbe war also 11.6 qcm bzw. 5.9 qcm. Zur Entfernung von event. vorhandenen organischen Verunreinigungen wurden die Stäbe vor Gebrauch in einer Stickstoff-

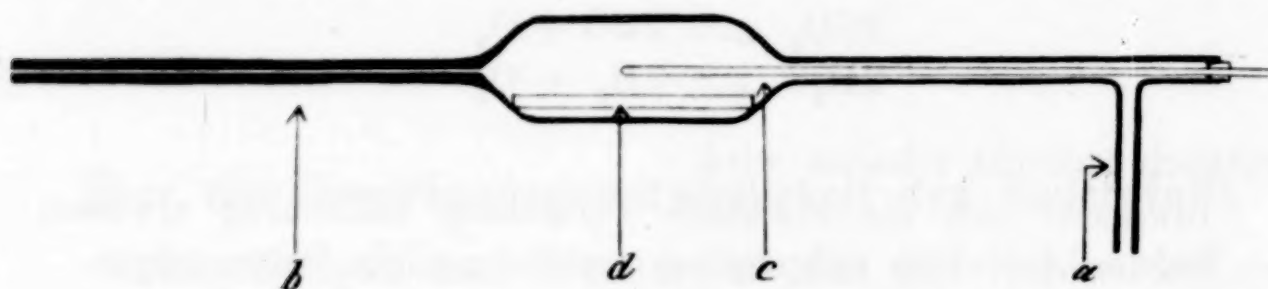


Fig. 1.

atmosphäre ausgeglüht. Dem Umstande gemäß, daß die Geschwindigkeit der Reaktionen nicht dadurch beeinflusst wurde, ob der Kohlenstab schon zu mehreren Versuchen angewendet worden war oder nicht, wurden von den größeren Kohlenstäben nur zwei und von den kleineren nur einer benutzt. Die Messungen sind immer bei verhältnismäßig sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten vorgenommen worden, und eine Korrosion der Kohlenstäbe war kaum sichtbar.

Ausführung der Versuche und Versuchsergebnisse.

I. Die Reaktion $C + O_2 = CO_2$.

Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, und zwar bezieht sich die erste Reihe auf Versuche, die mit reinem Sauerstoff vorgenommen wurden, während in der zweiten Versuchsreihe Luft über Kohle geleitet wurde. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch dargestellt und zur Entfernung von Wasserstoff über schwach erhitzten Palladiumasbest geleitet. Sowohl die Luft wie der Sauerstoff wurden vor dem Einleiten in das Porzellangefäß durch Kalilauge und Schwefelsäure geleitet. Nach dem Heraustreten aus der Porzellan-kapillare wurde dann die gebildete Kohlensäure in einem Kali-apparate, und der unverbrauchte Sauerstoff resp. das verbleibende Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff in einem Eudiometer über Wasser aufgesammelt. In nachstehender Tabelle 1 sind die Resultate der Versuchsreihe 1 angeführt.

In Tabelle 1 bedeutet v die Strömungsgeschwindigkeit und

Tabelle 1.

Sauerstoffversuche.
Oberfläche der Kohle = 11.6 qcm.

Temperatur in gewöhnlicher Zählung	v	x	$k = v' \log_{10} \frac{a}{a-x}$
455	4.1	2.39	0.11
455	5.5	1.62	0.10
485	3.4	7.46	0.32
485	5.0	5.40	0.33
485	8.3	3.73	0.38
515	4.3	20.17	1.21
515	7.5	11.58	1.16
515	12.4	7.67	1.24

gibt die Menge des Gases in Kubikzentimetern bei 0° und 760 mm Druck an, die pro Minute durch das Porzellangefäß geleitet wurde. In der dritten Kolumne sind die Mengen (x) des gebildeten Kohlendioxyds in Vol.-Prozenten angeführt. In der vierten Kolumne sind die für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechneten Werte angegeben. Diese Werte sind folgendermaßen berechnet worden. Es wurde von der Gültigkeit einer einfachen Proportionalität zwischen Konzentration des reagierenden Gases und Geschwindigkeit ausgegangen und demzufolge die bekannte Formel der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

der Berechnung zugrunde gelegt. Die Anfangskonzentration a ist in Vol.-Prozenten berechnet und beträgt also bei den Sauerstoffversuchen 100 und bei den Luftversuchen 20.79. Welche Größe wir für die Reaktionszeit t in die Formel einzuführen haben, bedarf einer Erörterung. Wenn V das Volumen bezeichnet, in welchem sich die Reaktion abspielt, und wie oben v die Anzahl Kubikzentimeter des Gases, die pro Minute den Reaktionsraum passiert haben, dann ist $\frac{V}{v}$ die Zeit, während welcher das Gas im Reaktionsraum verweilt. Diese Beziehung gilt aber nur dann, wenn dieselbe Temperatur und derselbe Druck im Reaktionsraume geherrscht hat wie sie für die Berechnung von v zugrunde gelegt ist. Wenn diese

Bedingung, wie in den vorliegenden Fällen, nicht erfüllt ist, muß für die Berechnung der k -Werte die Strömungsgeschwindigkeit durch Multiplikation mit dem Ausdrücke $\left(1 + \frac{t}{273}\right) \frac{760}{p}$ auf die Reaktionstemperatur bezogen werden. Diesen Wert wollen wir mit v' bezeichnen, und wenn wir V , als eine in sämtlichen Versuchen konstante Gröfse, weglassen, können wir in der Geschwindigkeitsformel t durch $\frac{1}{v'}$ ersetzen und erhalten dann die Formel

$$k = v' \log_{10} \frac{a}{a - x},$$

nach welcher die Werte in Kolumne 4 berechnet worden sind. Gleichzeitig ist statt des natürlichen Logarithmus der BRIGGssche in die Formel eingeführt. Das Volumen des Porzellangefäßes betrug 28 ccm, und die Reaktionszeit berechnet sich demzufolge, je nach der Strömungsgeschwindigkeit, zu 5 bis etwa 1.

Wie aus der Tabelle ersichtlich verläuft die Reaktion schon bei 450° mit einer verhältnismäßig grofsen Geschwindigkeit.

In der folgenden Tabelle 2 sind die Versuche mit Luft angeführt.

Tabelle 2.

Luftversuche. Oberfläche der Kohle = 11.6 qcm.

Temperatur in gewöhnlicher Zählung	v	x	$k = v' \log_{10} \frac{a}{a - x}$
515	6.2	3.72	1.53
515	10.0	2.61	1.68
485	5.5	1.32	0.43
485	8.9	0.84	0.44

Die Bezeichnungen sind hier dieselben wie in Tabelle 1.

Im grofsen und ganzen sind die Versuchsergebnisse bei diesen Versuchen dieselben wie für reinen Sauerstoff.

Vergleichen wir Tabelle 1 und 2, so sehen wir, dafs die k -Werte für die Luftversuche etwas höher sind als diejenigen, die für reinen Sauerstoff gefunden wurden.

Worin der Grund dieser Abweichung zu suchen ist, läfst sich durch die vorliegenden Daten nicht entscheiden. Möglicherweise

wird sie auf Versuchsfehler zurückzuführen sein. Es wäre auch denkbar, daß die Reaktion sich in der Weise abspielt, daß Sauerstoff erst in Atome zerfällt, und daß die Reaktion zwischen diesen und dem Kohlenstoff derjenige Vorgang ist, der für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist. Die Versuche scheinen aber eine solche Annahme nicht zu bestätigen. In diesem Falle mußte nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit, vorausgesetzt, daß die Reaktion $O_2 \rightarrow 2O$ hinreichend schnell verläuft, proportional mit der Wurzel aus Sauerstoffkonzentration sein; aber die k -Werte nehmen mit abnehmender Konzentration durchaus nicht so rasch zu. Außerdem hätte man eine Steigerung der k -Werte mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit finden müssen, was aber nicht der Fall war. Es liegt aber hier die Möglichkeit vor, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs nicht genügend groß ist, und daß die Reaktion demzufolge eine gewisse Verzögerung erleidet.

Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten für die Geschwindigkeit dieser Reaktionen gehen wir von der bekannten Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante k und Temperatur t :

$$\log k = a + b t$$

aus. Der mittlere Geschwindigkeitskoeffizient $\frac{k_{t+10}}{k t}$ berechnet sich dann für die Reaktion mit reinem Sauerstoff und im Temperaturgebiete 445–515° zu 1.50. Für die Reaktion mit Luft ist der entsprechende Temperaturkoeffizient zwischen 485 und 515° gleich 1.52.

II. Die Reaktion $CO_2 + C = 2CO$.

Die Kohlensäure wurde nach MEYER und LANGER¹ aus Natriumbikarbonat durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Schwefelsäure gewonnen. In einer 10 l-Flasche wurde 1 kg Natriumbikarbonat in 10 l ausgekochten Wassers gelöst. Die Flasche war mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch ein Rohr konnte das entwickelte Kohlendioxyd abgeleitet werden, durch ein zweites 1 m langes mit Hahntrichter versehenes Rohr verdünnte Schwefelsäure zugetröpfelt werden, und durch ein drittes bis auf den

¹ LANGER und MEYER, Pyrochemische Untersuchungen, 1885, S. 15.

Boden reichendes Hahnrohr Flüssigkeit herausgedrückt werden. Die Flasche war fast vollständig gefüllt worden, damit das Kohlendioxyd möglichst wenig Luft zu verdrängen hatte. Durch ein Rohr, dessen einer Schenkel in Quecksilber tauchte und als Druckregulator diente, trat das Kohlendioxyd in eine mit Schwefelsäure beschickte WINKLERSche Absorbtionsschlange, die mit einem Glashahn zur Regulierung der Geschwindigkeit des Stromes versehen war. Nach-

dem dieser Apparat mehrere Stunden in Tätigkeit gewesen war, enthielt das Kohlendioxyd so winzige Mengen Luft, daß es als völlig rein zu betrachten war. Der Gummistopfen und alle Verbindungsschläuche waren mit Marineleim gut gedichtet.

Zur Bestimmung des gebildeten Kohlenoxyds nebst dem unzersetzten Kohlendioxyd diente ein Eudiometer von derselben Form wie NERNST und v. WARTENBERG bei der Bestimmung des Dissoziationsgrades von Kohlendioxyd angewendet haben. Mittels dieses Eudiometers, dessen Einrichtung aus Fig. 2 ersichtlich ist, konnte bis 3 ccm Kohlenoxyd mit einer Genauigkeit von 0.01 ccm gemessen werden. Zur Absorption des Kohlendioxyds war das Eudiometer mit 30 % iger Kalilauge beschickt, und zum Schutz gegen Verdampfung war unten, wie in der Zeichnung angedeutet ist, ein Quecksilberschluß angebracht. Die Menge des absorbierten Kohlendioxyds ist nun gleich der gemessenen Gewichtszunahme des Eudiometers, vermindert um das Gewicht des Kohlenoxyds und vermehrt um das Gewicht von einer mit dem Kohlenoxyd äquivalenten Volummenge Luft (wegen der Volumzunahme des ganzen Apparates und des dadurch bewirkten größeren Luftauftriebes). Da die spezifischen Gewichte von Kohlenoxyd und Luft sehr nahe gleich sind, und die Menge des Kohlenoxyds im Vergleich zu der des Kohlendioxyds sehr gering war, konnten die gefundenen Gewichtszunahmen des

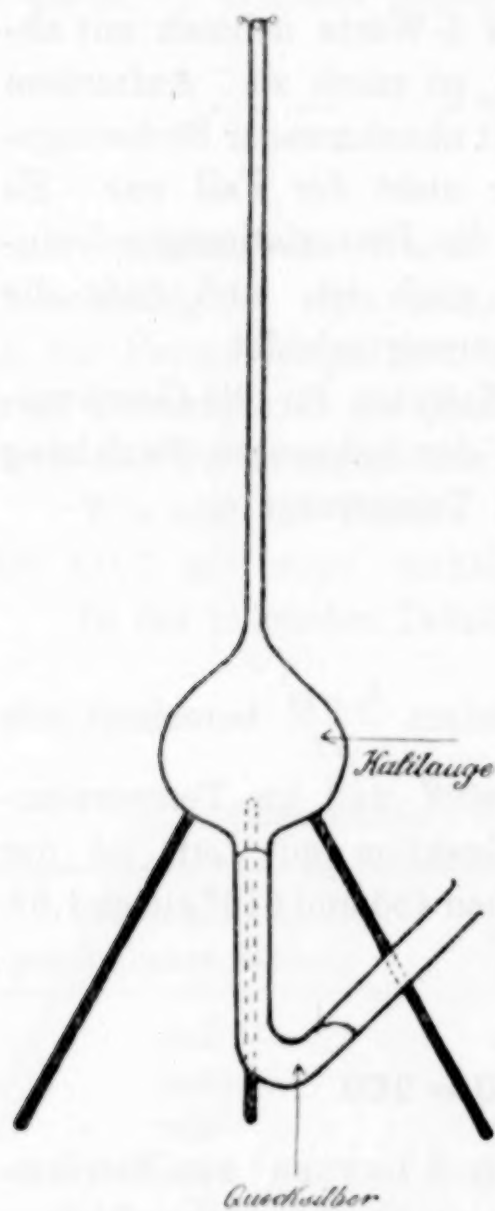


Fig. 2.

zunahme des Eudiometers, vermindert um das Gewicht des Kohlenoxyds und vermehrt um das Gewicht von einer mit dem Kohlenoxyd äquivalenten Volummenge Luft (wegen der Volumzunahme des ganzen Apparates und des dadurch bewirkten größeren Luftauftriebes). Da die spezifischen Gewichte von Kohlenoxyd und Luft sehr nahe gleich sind, und die Menge des Kohlenoxyds im Vergleich zu der des Kohlendioxyds sehr gering war, konnten die gefundenen Gewichtszunahmen des

Eudiometers als das wahre Gewicht des absorbierten Kohlendioxyds betrachtet werden.

Was nun die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Kohle betrifft, so ist sie bekanntlich umkehrbar, und zwar ist nach BOUDOUARD¹ bei 800° 7% Kohlendioxyd neben Kohlenoxyd beständig. Bei 925° ist nach demselben Autor die Menge des Kohlendioxyds im Gleichgewichtszustande nur ca. 4%.

In dem Temperaturgebiete (800–900°), wo die Versuche vorgenommen wurden, ist also nach BOUDOUARD die Reaktion merklich umkehrbar. Das Gleichgewicht der Reaktion ist aber bei diesen Temperaturen so sehr nach der Seite des Kohlenoxyds zu verschoben, daß wir, wenn es sich wie hier nur um kleine umgesetzte Mengen handelt, die Reaktion als nicht umkehrbar betrachten können. Die Berechnungen der k -Werte wurden demzufolge in derselben Weise wie für die Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohle ausgeführt. Eigentlich sollte bei diesen Berechnungen berücksichtigt werden, daß die Reaktion mit einer Volumzunahme verbunden ist. Die Werte von v' würden dann etwas anders ausfallen; die Verschiedenheit ist aber so klein, daß wir diese Korrektur nicht zu berücksichtigen brauchen.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3.
Kohlendioxydversuche.

Oberfläche des Kohlenstabes	Temperatur in gewönl. Zählung	v	x	$k = v' \log_{10} \frac{a}{a-x}$
5.9 qcm	824	2.2	1.66	0.06
5.9	824	5.7	0.60	0.06
5.9	862	4.0	2.2	0.16
5.9	862	4.6	1.9	0.16
5.9	862	5.3	1.6	0.15
5.9	900	4.6	4.3	0.38
5.9	900	5.4	3.5	0.36
11.6	800	5.2	0.65	0.06
11.6	819	5.56	1.15	0.11
11.6	843	5.31	2.25	0.22
11.6	867	6.04	3.81	0.42
11.6	887	3.85	7.50	0.56
11.6	887	5.3	5.62	0.57

¹ *Compt. rend.* 130 (1900), 132; *Bull. Soc. Chim.* 21 (1899), 712.

In dieser Tabelle sind in der Kolumne, die mit x bezeichnet ist, die Mengen des gebildeten Kohlenoxyds in Vol.-Prozenten angeführt, und $a - x$ ist dann die Endkonzentration des Kohlendioxyds. Die übrigen Bezeichnungen v und k bedeuten wie früher die Strömungsgeschwindigkeit bzw. die Geschwindigkeitskonstante.

Wie ersichtlich reagiert Kohlendioxyd mit Kohle mit einer viel kleineren Geschwindigkeit als derjenigen mit der Sauerstoff mit Kohle reagiert. In dieser Versuchsreihe sind Kohlenstäbe mit verschiedener Grösse der Oberfläche angewendet worden, und zwar hat es sich, wie auch vorausszusehen war, herausgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mindestens praktisch proportional ist mit der Grösse der Oberfläche.

Der mittlere Temperaturkoeffizient $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ bei den Versuchen mit dem kleinen Kohlenstab ist im Temperaturgebiete 824—900° zu 1.27 bestimmt worden. Bei den Versuchen mit dem größeren Kohlenstab hat sich der Wert 1.29 ergeben.

III. Die Reaktion $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$.

Da es sich als schwer herausstellte, reinen Wasserdampf mit einer mäßigen und konstanten Strömungsgeschwindigkeit durch das Porzellangefäß zu leiten, wurde eine Versuchsanordnung gewählt, wobei mit Wasserdampf gesättigter Stickstoff zur Anwendung kam. Bei den Temperaturen, die in Frage kommen, ist die Reaktionsfähigkeit nach bekannten Daten in dem Systeme Stickstoff-Wasserdampf äußerst minimal und der Stickstoff spielt demzufolge nur die Rolle eines Verdünnungsmittels. Es wurde in folgender Weise verfahren.

Der Stickstoff wurde aus Ammoniumsulfat und Kaliumnitrit unter Zusatz von Kaliumbichromat dargestellt und in einer 10 Liter fassenden Glasflasche, die als Gasometer eingerichtet war, über Wasser aufbewahrt. Von dem Gasometer wurde der Stickstoff über glühendes Kupfer geleitet, um eventuell vorhandene Mengen Sauerstoff wegzuschaffen, und dann zur Sättigung mit Wasser noch durch ein WINKLERSches Schlangenrohr, das mit Wasser beschickt war. Dieses Schlangenrohr war in einem unten zugeschmolzenen und mit Rückflusskühler versehenen weitem Glasrohr angebracht. Mittels eines Bades von siedendem Benzol konnte dann das Wasser während des Durchleitens von Stickstoff auf einer konstanten Temperatur ge-

halten werden. Um eine Kondensation von Wasser in den Zu-leitungsrohren zum Porzellangefäß zu vermeiden, wurden sie mit dünnem Konstantendraht umwickelt und konnten dann mittels eines elek-trischen Stromes von etwa 0.6 Ampère auf ca. 100° gehalten werden. In derselben Weise wurde es erreicht, daß kein Wasser in der Austrittskapilare oder an der Übergangsstelle zwischen der Kapillare und Chlorcalciumrohr sich verdichten konnte.

Die Bestimmung der Konzentration des Wasserdampfes, bevor derselbe in den Reaktionsraum eintrat, ist empirisch vorgenommen worden und in der folgenden Tabelle in der Rubrik angeführt, die mit *a* bezeichnet ist. Es hatte sich nämlich durch Einführung eines Thermometers in den oberen Teil der WINKLER schen Schlange herausgestellt, daß die Temperatur des siedenden Benzols — 80.3° — nie in dem Stickstoff-Wasserdampfgemisch herrschte. Das Thermo-meter zeigte konstant etwas unterhalb 79°, und demzufolge ist die Wasserdampfkonzentration etwas geringer als einer Temperatur des siedenden Benzols entsprechen würde.

Um einen möglichst zuverlässigen Wert für die Anfangs-konzentration *a* des Wasserdampfes zu erhalten, sind sowohl un-mittelbar vor wie nach jeder Versuchsreihe zwei Messungen vorge-nommen worden, deren Mittelwerte in der Tabelle angeführt sind. Diese Messungen der Wasserdampfkonzentration sind bei einer Temperatur von 300 — 400° im Porzellangefäß vorgenommen worden und zeigten untereinander eine Abweichung von höchstens 0.6 %. Das Wasser wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen und der Stickstoff mit den Reaktionsprodukten Kohlen-oxyd und Wasserstoff wurde über Wasser aufgesammelt und ge-messen.

Der Umkehrbarkeit der Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Kohle entsprechend, läßt sich auch bei der Reaktion zwischen Wasser und Kohle zeigen, daß sie nicht vollständig ist. Auch hier können wir, wie aus den folgenden, einer Arbeit von HAHN¹ entnommenen Daten ersichtlich ist, von der Umkehrarbeit absehen und die Reaktion als vollständig betrachten. HAHN hat die Gleich-gewichtskonstante *K* der Reaktion:

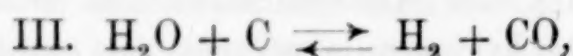
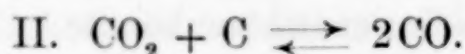


bestimmt und die folgende Interpolationsformel aufgestellt:

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 44, 513.

$$\log K = - \frac{2232}{T} - 0.08463 \log T - 0.0002203 T + 2.5084.$$

Nach dieser Formel berechnet sich K bei etwa 800° zu 1. Verknüpfen wir die Gleichgewichtskonstante K mit den Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 der Reaktionen:



so finden wir die Beziehung:

$$\frac{K_1}{K_2} = K.$$

Mit anderen Worten, bei etwa 800° sind die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen II und III von derselben Gröfse. Nach den früher mitgeteilten Daten von BOUDOUARD war das Gleichgewicht der Reaktion II zwischen 800° und 900° so sehr nach der Seite des Kohlenoxyds verschoben, dafs wir die Reaktion für unsere Zwecke als vollständig behandeln konnten, und nach der obigen Überlegung gilt dasselbe für die Reaktion zwischen Wasserdampf und Kohle. In der neuesten Zeit hat auch die erwähnte Beziehung zwischen K_1 und K_2 eine Bestätigung gefunden durch die Messungen von NERNST und v. WARTENBERG über die Dissoziationsverhältnisse des Kohlendioxyds und des Wasserdampfes bei hohen Temperaturen.

Bevor wir zu den Versuchsergebnissen übergehen, mufs noch eine Bemerkung über die Reaktion zwischen Kohle und Wasser gemacht werden. Wenn Wasserdampf mit Kohle reagiert, liegt auch die Möglichkeit vor, dafs sich die Reaktion:



abspielen kann. Es läfst sich aber aus den von BOUDOUARD¹ angeführten Gleichgewichtsbestimmungen der Reaktionen:



zeigen, dafs diese Reaktion nur bei verhältnismäfsig niedrigeren Temperaturen — etwa 600° — mafsgebend ist. Bei steigenden Temperaturen tritt diese Reaktion mehr und mehr in den Hintergrund und für Temperaturen über 800° können wir sie, wenn es

¹ Vergl. hierzu HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 293.

nicht auf eine besondere Genauigkeit ankommt, vernachlässigen. Auch durch direkt angestellte Versuche hat sich dies bestätigen lassen. Ein Kaliapparat, der während einiger Versuche nach dem Chlorcalciumrohr eingeschaltet worden war, zeigte nach Durchleiten von etwa 100 ccm (0°, 760 mm) Wasserdampf keine wägbaren Mengen Kohlendioxyd.

In der folgenden Tabelle 4 ist a die Anfangskonzentration und $a-x$ die Endkonzentration in Vol.-Prozenten von Wasserdampf, v gibt wie in den früheren Tabellen die Menge des Gasgemisches in ccm auf 0° und 760 mm reduziert an, die pro Minute durch den Reaktionsraum geleitet wurden, und k ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

Tabelle 4.

Wasserdampfversuche. Oberfläche der Kohle = 11.6 qcm.

Temperatur in gewöhnlicher Zählung	v	a	$a-x$	$k = v' \log_{10} \frac{a}{a-x}$
821	2.4	44.3	41.8	0.24
838	2.0	44.3	40.6	0.30
855	1.8	44.3	39.3	0.40
880	2.1	44.3	38.0	0.60
897	2.2	44.3	37.1	0.72
911	2.3	44.3	35.9	0.91

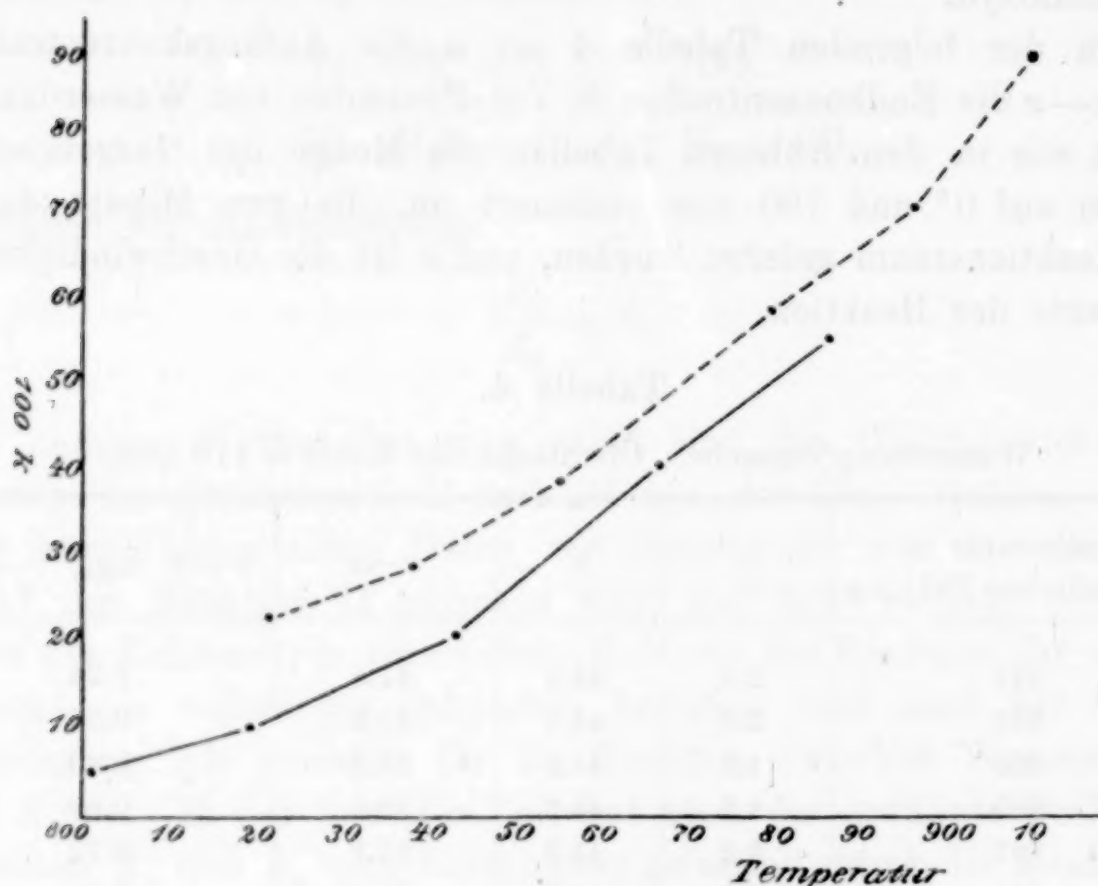
In dieser Versuchsreihe sind nur Versuche mit praktisch konstanter Strömungsgeschwindigkeit vorgenommen worden, und ebenso ist nur ein Kohlenstab zur Anwendung gekommen. Der mittlere Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion ist im Temperaturgebiete 821—911° gleich 1.16.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

In der nachfolgenden Kurventafel I sind die bei den Kohlendioxydversuchen und bei den Wasserdampfversuchen ermittelten k -Werte als Ordinaten aufgetragen, und zwar bezieht sich die untere voll ausgezogene Kurve auf die Versuche mit Kohlendioxyd und die gestrichelte Kurve auf diejenige mit Wasserdampf. Die Abszissenachse zeigt die Temperaturen an.

Wie aus der Kurventafel ersichtlich ist, weichen die k -Werte

der Kohlendioxydversuche und die der Wasserdampfversuche nicht viel voneinander ab, und wenn wir die verhältnismässige Ungenauigkeit der Messungen bei so hohen Temperaturen berücksichtigen, so können wir die Geschwindigkeit dieser beiden Reaktionen als praktisch gleich gross betrachten.



Wenn wir andererseits den k -Wert der Sauerstoffreaktion mittels des im Temperaturgebiete 455—515° ermittelten Temperaturkoeffizienten für die Temperatur 855° extrapolieren, bekommen wir den enormen Wert von $0.105 \times 1.5^{40} = 1.1 \times 10^6$. Nun kann man natürlich auf eine Extrapolation über ein so grosses Temperaturgebiet nicht zu viel Gewicht legen, aber der Grössenordnung nach dürfte sie zutreffend sein.

Das Ergebnis dieser unter gleichen Versuchsbedingungen angestellten Geschwindigkeitsmessungen ist also, dass die Geschwindigkeit, mit der Kohlendioxyd und Wasserdampf bei 855° mit Kohle reagiert, praktisch von derselben Grösse ist, während diejenige Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff bei derselben Temperatur reagiert, etwa 3×10^6 mal grösser ist.

In der nachstehenden Tabelle 5 werden schliesslich einige Dissoziationswerte für Kohlendioxyd und Wasserdampf bei hohen Temperaturen angeführt, die den früher zitierten Arbeiten von

NERNST und v. WARTENBERG entnommen sind. Die Temperaturen sind in gewöhnlicher Zählung angegeben, und in der Kolumne, die mit x bezeichnet ist, befinden sich die Dissoziationsgrade in Prozenten ausgedrückt.

Berücksichtigen wir noch, daß Wasserdampf nicht bei Atmosphärendruck, sondern bei einem etwas kleineren Drucke zur Anwendung gekommen ist, würde der Dissoziationsgrad etwas größer ausfallen, als in der Tabelle angegeben ist. Von Einfluß auf die weitere Überlegung wird aber diese Verschiedenheit nicht sein.

Tabelle 5.

Temperatur	$x \text{ CO}_2$	$x \text{ H}_2\text{O}$
727	0.212×10^{-4}	0.311×10^{-4}
827	0.168×10^{-3}	0.187×10^{-3}
927	0.935×10^{-3}	0.891×10^{-3}
1027	0.400×10^{-2}	0.293×10^{-2}

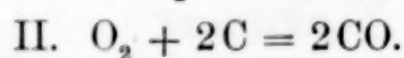
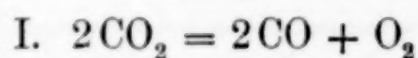
Aus dieser Tabelle geht hervor, daß unterhalb etwa 855° der Dissoziationsgrad von Wasserdampf größer ist als derjenige des Kohlendioxyds. Ferner fallen die Dissoziationsgrade dieser beiden Gase bei derselben Temperatur praktisch zusammen und weichen bei noch höheren Temperaturen mehr und mehr von einander ab, indem der Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd über 855° allmählich immer größer als der des Wasserdampfes wird. Der Dissoziationsgrad von Wasserdampf steigt also schwächer mit steigender Temperatur an als derjenige des Kohlendioxyds.

Vergleichen wir nun die Versuchsergebnisse des experimentellen Teiles mit den hier zuletzt angeführten Dissoziationsgraden, so läßt sich in der Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf mit Kohle reagieren, ein bestimmter Zusammenhang zwischen diesen Größen und der Sauerstoffkonzentration wahrnehmen.

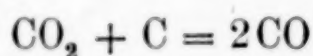
Erstens sind die Sauerstoffkonzentrationen im Kohlendioxyd und Wasserdampf bei etwa 855° gleich groß, und ebenso ist die Geschwindigkeit, mit der diese Gase bei derselben Temperatur mit Kohle reagieren, praktisch von derselben Größe. Zweitens reagiert reiner Sauerstoff, der bei Atmosphärendruck und 855° eine etwa 0.7×10^6 mal so große Konzentration wie die des Sauerstoffs in Kohlendioxyd und Wasserdampf bei demselben Drucke und Tem-

peratur besitzt, mit einer Geschwindigkeit, die etwa 3×10^6 mal so groß ist. Die extrapolierte Geschwindigkeit für Sauerstoff ist aber höchstwahrscheinlich etwas zu hoch, indem der Temperaturkoeffizient gewöhnlich mit steigender Temperatur etwas abnimmt.

Es besteht also bei diesen drei scheinbar so verschiedenen Reaktionen ein gewisser Zusammenhang. Festgestellt ist, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Sauerstoffkonzentration praktisch einfach proportional sind, und somit scheint die in der Einleitung ausgesprochene Vermutung, daß bei allen diesen Reaktionen der Vorgang zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff der maßgebende Prozeß ist, eine Bestätigung gefunden zu haben. Für Kohlendioxyd hätten wir uns dann die Reaktion in den folgenden zwei Stufen vorzustellen:

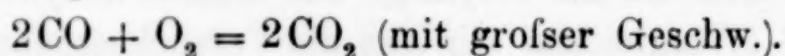
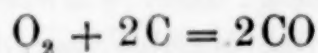


Danach müßte die Geschwindigkeit der Reaktion:



verschwindend klein sein, d. h. diese Reaktion käme nicht in Betracht, und ferner müßten wir annehmen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion I groß gegen diejenige der Reaktion II ist.

Schließlich müßten wir auch voraussetzen, daß Reaktion II auch für die Sauerstoffreaktion die maßgebende wäre. Diese Reaktion wäre dann folgendermaßen aufzufassen¹:



Nun hat sich zwar in den Arbeiten von NERNST und v. WARTENBERG eine kleinere Abspaltungsgeschwindigkeit herausgestellt, aber, da sich die Reaktion höchst wahrscheinlich in der festen Phase selbst — in der Kohle — abspielt, liegt die Annahme nahe, daß die Abspaltungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von Kohle katalysiert wird, und somit braucht man hierin keinen Widerspruch gegen die erwähnte Vermutung zu erblicken.

Schwerer ist es, einen anderen Umstand in Einklang mit dieser Vermutung zu bringen.

¹ Vergl. HABER, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 238.

Wir gehen in der folgenden Überlegung von der Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Kohle aus.

Bei den Versuchen, die bisher angeführt worden sind, sind die Änderungen der Kohlendioxydkonzentrationen sehr klein, und es fehlen daher Anhaltspunkte über den Mechanismus des weiteren Reaktionsverlaufes. Um nun die Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration des Kohlendioxyds festzustellen, wurden noch einige in der Tabelle 6 wiedergegebene Versuche angestellt. Die Versuche mußten natürlich in einem Temperaturgebiete vorgenommen werden, wo, wie man voraussetzen konnte, die Umkehrbarkeit der Reaktion ganz zu vernachlässigen war. Es wurde also die Temperatur 1050° C gewählt, bei welcher weniger als 0.5 % Kohlendioxyd neben Kohle und Kohlenoxyd noch beständig ist. Die Kohle mit einer Oberfläche von 16 qcm wurde bei diesen Versuchen in einem gewöhnlichen Porzellanrohr angebracht, und durch Einschieben von Porzellankapillaren wurde für ein möglichst schnelles Weggleiten aus dem Reaktionsraume, dessen Volumen 15 ccm betrug, gesorgt.

Da die Strömungsgeschwindigkeit natürlich nicht dieselbe beim Hineintreten des Kohlendioxyds in den Reaktionsraum wie beim Heraustreten des Gasmisches sein wird, wurde ein mittlerer Wert für die Strömungsgeschwindigkeit bei der Berechnung der k -Werte benutzt. Als mittlerer Wert ist das arithmetische Mittel zwischen dem experimentell ermittelten Endwert (v_e) und dem aus der gebildeten Menge Kohlenoxyd (x Vol.-Prozent) berechneten Anfangswert (v_a) genommen. Die Berechnung ist nach der Formel:

$$v_a = v_e \left(1 - \frac{x}{2 \times 100} \right)$$

vorgenommen worden.

Tabelle 6.

CO in Vol.-% (x)	Mittlere Strömungs- geschw. 0° – 760 mm	$k = v' \log \frac{a}{a-x}$	$k = v' \frac{x}{(a-x) \cdot a}$
78.1	1.85	5.8	0.32
76.3	2.10	6.3	0.33
62.1	4.50	9.1	0.35
55.8	7.50	12.6	0.45
42.9	13.20	15.3	0.48

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, liegt eine einfache Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Kohlendioxydkonzentration gar nicht vor. Die k -Werte der vierten Kolumne, die unter Voraussetzung der Gültigkeit der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{CO}_2]^2$$

berechnet worden sind, sind zwar nicht konstant, steigen aber lange nicht so stark wie die k -Werte in der dritten Kolumne. Es geht also aus diesen Messungen hervor, daß die Geschwindigkeit etwa proportional der zweiten Potenz aus der Kohlendioxydkonzentration ist.

Was nun den Verlauf der Reaktion anbelangt, so kann sich diese entweder in der Gasphase oder an der Grenzfläche oder in der Kohle selbst abspielen.

Sehen wir erstens von der Möglichkeit einer Reaktion in der Gasphase ab (wir hätten ja dann mit einer sehr großen Verdampfungsgeschwindigkeit der Kohle zu rechnen — eine Bedingung, die kaum erfüllt ist), so bleibt also nur die Möglichkeit übrig, daß die Reaktion an der Grenzfläche oder in der Kohle selbst verläuft.

Im ersteren Falle müßte man entweder voraussetzen, daß die betreffende Reaktion unendlich schnell verläuft, oder, daß die reaktionsfähige Molekulgattung in Kohlenstoff unlöslich wäre.

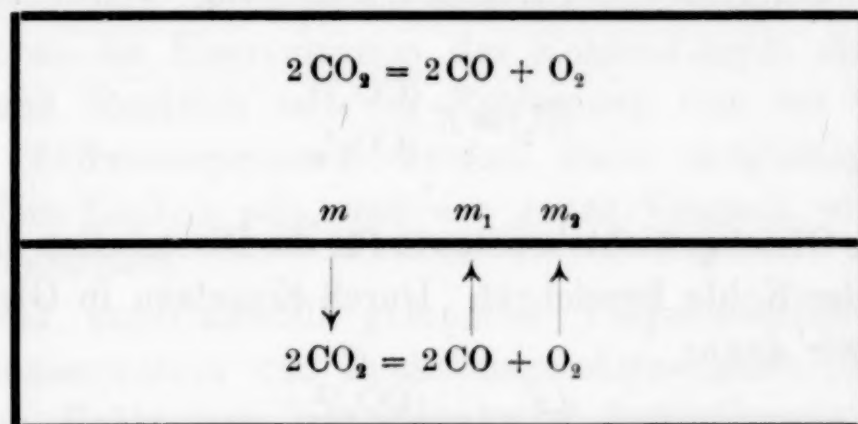
Mit einer Reaktion an der Grenzfläche läßt sich aber die erwähnte Vermutung über den Reaktionsmechanismus nicht vereinen. Nach dem Gesetze der Massenwirkung müßte ja das Endprodukt Kohlenoxyd stark herunterdrückend auf den Dissoziationsgrad des Kohlendioxyds wirken. Die Sauerstoffkonzentration müßte, wegen der geringfügigen Dissoziation des Kohlendioxyds, sehr schnell zu einer winzig kleinen Größe verkleinert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit müßte also sofort stark abnehmen, was ja gar nicht der Fall ist.

Die letzte Möglichkeit ist dann die, daß die Reaktion in der festen Phase selbst verläuft. Wir können uns die Reaktion entweder so vorstellen, daß Kohlendioxyd in der Gasphase, seinem Dissoziationsgrade entsprechend, in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfällt, oder, daß auch diese Reaktion erst in der festen Phase mit genügender Geschwindigkeit verläuft. Für die letzte Annahme spricht der von NERNST und v. WARTENBERG experimentell gefundene

träge Verlauf der Kohlendioxyddissoziation. Dementsprechend wollen wir voraussetzen, daß die Sauerstoffkonzentration in der Kohle nicht direkt von der Gasphase herbeigeführt wird, sondern, daß es das Kohlendioxyd ist, das nach seiner Auflösung in Kohle durch sofortige Dissoziation die Sauerstoffzufuhr in der Kohle besorgt. Von der festen Phase aus wird dann der Gasphase Sauerstoff zugeführt.

Die einfachste Annahme wäre nun die, daß ein Verteilungsgleichgewicht sich praktisch momentan einstellt.

Schematisch können wir es uns so vorstellen:



Hier sind m m_1 m_2 die betreffenden Verteilungskonstanten. Weiterhin wollen wir mit gewöhnlichen Klammern () die Konzentrationen in der festen Phase bezeichnen und mit eckigen Klammern [] die Konzentrationen in der Gasphase. Im ersten Augenblicke, bevor noch eine meßbare Reaktion eingetreten ist, wird die Konzentration des Sauerstoffs in der Kohle gleich $m_2 [\text{O}_2]$. Es ist aber nicht ohne weiteres klar, daß $[\text{O}_2]$ von derselben Größe sein wird, wie wenn Kohle nicht zugegen wäre. Vorausgesetzt, daß m_1 nicht gleich m_2 ist, wird das nicht der Fall sein. Das Gesetz der Massenwirkung:

$$\frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2} = K$$

wird natürlich aufrecht erhalten, nur ändern sich die relativen Größen von $[\text{CO}]$ und $[\text{O}_2]$.

Wenn aber die aufgelösten Mengen der Gase in Kohle verhältnismäßig sehr klein sind, können wir annehmen, daß im ersten Augenblick die Konzentration des Sauerstoffs in Kohle proportional der aus den Messungen von NERNST und v. WARTENBERG bei der betreffenden Temperatur berechneten Sauerstoffkonzentration in der Gasphase ist.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zur Zeit $t = 0$ wäre also dann durch die Gleichung gegeben:

$$\text{III. } \frac{dx}{dt} = k (\text{O}_2) = k m_2 [\text{O}_2].$$

Es fragt sich nun, ob es in irgend einer Weise möglich ist, eine Erklärung zu finden, nach welcher die Zerlegung der Reaktion in den beiden Einzelreaktionen I und II möglich ist.

Während des Reaktionsverlaufes muß, indem wir die früheren Voraussetzungen festhalten, folgende Gleichung für die feste Phase bestehen:

$$(\text{O}_2) = K \frac{(\text{CO}_2)^2}{(\text{CO})^2},$$

wo also K die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation des Kohlendioxyds in der Kohle bezeichnet. Durch Einsetzen in Gleichung III bekommen wir dann:

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{(\text{CO}_2)^2}{(\text{CO})^2},$$

indem k' gleich $k \times K$ ist.

Man sieht auch aus dieser Gleichung, daß die Geschwindigkeit der Reaktion äußerst schnell abnehmen muß, wenn die Konzentration des Kohlenoxyds in der festen Phase dem HENRYSchen Gesetze¹ gemäß ebenso rasch steigt wie seine Konzentration in der Gasphase. Nur wenn die Konzentration des Kohlenoxyds in der Kohle während der Reaktion praktisch konstant bleibt, würde die experimentell bestätigte Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k'' (\text{CO}_2)^2 = k'' \cdot m^2 \cdot [\text{CO}_2]^2$$

auch nach dieser Überlegung aufrecht erhalten werden können. Nun ist zwar die Annahme, daß die Konzentration des Kohlenoxyds sich praktisch konstant hält, ziemlich gewagt und schwer zu erklären. Andererseits scheint es mir aber ebenso schwer einzusehen, daß die experimentell gefundene Proportionalität zwischen Sauerstoffkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit bei den drei verschiedenen Reaktionen ein Zufall sein kann. Ferner wird die

¹ Vorausgesetzt, daß dies auch für feste Lösungen anwendbar ist.

Annahme einer solchen Abhängigkeit auch durch die experimentell gefundenen Temperaturkoeffizienten für die Kohle-Kohlendioxydreaktion und für die Kohle-Wasserdampfreaktion gestützt. Der Temperaturkoeffizient für die erstere Reaktion ist zu 1.28 bestimmt worden, während derjenige für die zweite Reaktion nur 1.16 beträgt. Nach den Arbeiten von NERNST und v. WARTENBERG steigt auch der Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd mit der Temperatur rascher an als derjenige des Wasserdampfes.

Höchst wahrscheinlich ist aber die Reaktion in der festen Phase viel komplizierter als oben angenommen worden ist. Voraussichtlich spielt sich die Reaktion in einer sehr dünnen Oberflächenschicht ab, wo die Konzentration des Kohlendioxyds als Folge der Diffusion und Reaktion mit der Entfernung von der Grenzfläche abnimmt. Diffusionsprozesse werden dann möglicherweise von maßgebendem Einfluß sein, und der ganze Vorgang wird dadurch ziemlich kompliziert.

Für die experimentell gefundene Proportionalität zwischen Sauerstoffkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit bei den drei untersuchten Reaktionen ist also keine befriedigende Erklärung gefunden.

Zusammenfassung.

Es sind in der vorliegenden Arbeit, unter Einhaltung von vollkommen gleichen Versuchsbedingungen, die Geschwindigkeiten gemessen, mit denen Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf mit Kohle reagieren.

Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind:

I. Kohlendioxyd und Wasserdampf reagieren bei etwa 850° C mit derselben Geschwindigkeit, während Sauerstoff schon bei etwa 450° mit dieser Geschwindigkeit reagiert.

II. Der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{k_{t+10}}{k_t}\right)$ der Kohle-Sauerstoffreaktion beträgt im Temperaturgebiete 450—500° im Mittel 1.50. Mittels dieser Temperaturkoeffizienten ist die Geschwindigkeit bei der Temperatur 850° extrapoliert worden, wodurch eine 3×10^6 mal so große Geschwindigkeit berechnet worden ist, wie für die Kohle-Kohlendioxyd- und für die Kohle-Wasserdampfreaktion gefunden wurde. Andererseits sind die Dissoziationsgrade von denselben Gasen bei hohen Temperaturen von NERNST und v. WARTENBERG bestimmt worden und nach diesen Messungen hat Sauerstoff bei

Atmosphärendruck und 850° etwa eine 0.7×10^6 mal so große Konzentration wie im Wasserdampf und Kohlendioxyd bei demselben Druck und derselben Temperatur. Hieraus wurde auf eine Abhängigkeit zwischen Sauerstoffkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen drei verschiedenen Reaktionen geschlossen, und diese Annahme wurde diskutiert.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor NERNST für das wohlwollende Interesse, das er meinen Versuchen entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Phys.-chem. Institut der Universität, Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1906.

Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf einige Metallsäureanhydride.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und FELIX JACOBSON.¹

Wohl charakterisierte Säureamide und Amidosäuren sind in der anorganischen Chemie bisher meist nur von stark elektronegativen Elementen erhalten worden. Lange Zeit bekannt sind die Stickstoffverbindungen der Halogene, die man als Amide oder als Nitrile der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren auffassen kann, sind ferner das Sulfamid, die Amidosulfonsäure und die verschiedenen anderen von RASCHIG, sowie von DIVERS und seinen Mitarbeitern studierten Stickstoffschwefelsäuren, ferner viele verschiedene Ammoniaksubstitutionsprodukte der Phosphorsäure und endlich das in seiner Konstitution oft diskutierte Nitramid. In neuerer Zeit hat man durch Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenverbindungen schwächer elektronegativer Elemente eine Reihe von Verbindungen erhalten, die man als Säureamide bzw. -imide ansehen kann. So zeigte JOANNIS², daß bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Bortrichlorid Boramid $B(NH_2)_3$, BLIX und WIRBELAUER³, daß aus Siliciumtetrachlorid bei derselben Reaktion Siliciumimid $Si(NH)_2$ entsteht. —

Dagegen ist es bisher in noch keinem einzigen Falle gelungen, bei den Säuren schwach elektronegativer Elemente die Bildung von Amidosäuren mit Sicherheit nachzuweisen. Eingehendere Versuche in dieser Richtung sind bisher ausschließlich bei der Chromsäure ausgeführt worden. HEINTZE⁴ sowie später LÖWENTHAL⁵ glaubten

¹ Vergl. Inaug.-Dissert., F. JACOBSON, Berlin 1906.

² *Compt. rend.* **135** (1906), 1106.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 4220.

⁴ *Journ. prakt. Chem.* [2] **4**, 214.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **6**, 355.

durch Einwirkung von Ammoniak auf chlorchromsaure Salze Amidochromate erhalten zu haben. Jedoch wiesen WYROUBOFF¹ sowie WERNER und KLEIN² und später R. J. MEYER und BEST³ unzweifelhaft nach, daß diese Autoren keine Amidochromate sondern Bichromat oder Chromate in Händen gehabt haben, da naturgemäß bei der Einwirkung von Wasser auf das primäre Reaktionsprodukt zwischen Ammoniak und Chlorochromat selbst eventuell gebildetes Amidochromat sich hydrolytisch zersetzen muß. —

Die Vervollkommnung in der Arbeit mit verflüssigten Gasen, wie sie durch die technischen Erfolge der letzten Jahre ermöglicht ist, hat Mittel an die Hand gegeben, die Frage nach der Existenz derartiger Amidosäuren experimentell einfach zu lösen, wie in neuester Zeit durch die schönen Untersuchungen von A. STOCK⁴ über die Stickstoffthiophosphate bewiesen wird. Im folgenden mögen die Ergebnisse geschildert werden, die bei der Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf die Metallsäureanhydride der sechs- und fünfwertigen Elemente, nämlich des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans, ferner des Arsens, Vanadins und Antimons sowie auf einige Halogenderivate dieser Säureanhydride erhalten wurden. —

Gearbeitet wurde im allgemeinen nach den von STOCK und HOFFMANN⁵ sehr eingehend erprobten apparativen Methoden. Einzelne Modifikationen derselben werden im Laufe der Untersuchung hervorgehoben.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen von Cr^{VI}.

In einem Einschlussrohr wurde über ca. 2 g ganz trockenen, chemisch reinsten Chromtrioxyds ca. 10—15 ccm Ammoniak in einer Äther-Kohlensäure-Kältemischung kondensiert. Das verwendete Ammoniak wurde — gleichgültig, ob es technisches Bombenammoniak war, oder aus Ätzkalk und Chlorammonium erst entwickelt wurde — durch ein ausgedehntes System von Trockentürmen und Röhren, die mit Ätznatron, Natronkalk und metallischem Natrium gefüllt waren, auf das sorgfältigste getrocknet. In dem zugeschmolzenen

¹ *Bull. Soc. Chim.* [3] 12, 845.

² *Z. anorg. Chem.* 9, 29.

³ *Z. anorg. Chem.* 22, 192.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 1967.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 895.

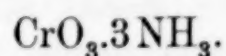
Schiefsrohr, das zu diesem Zwecke vorher in flüssiger Luft gekühlt war, trat nach der Wiederverflüssigung des Ammoniaks sofort eine Reaktion mit dem Chromtrioxyd ein, das sich in eine tiefbraune, voluminöse Masse verwandelte. Trotzdem liefs man das Reaktionsgemisch meist 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter wiederholtem Umschütteln stehen, öffnete nach Wiederabkühlen in flüssiger Luft das Einschlufsrohr und liefs das überschüssige Ammoniak fortsieden, indem man dafür sorgte, dafs dabei das Reaktionsprodukt vor eintretender Feuchtigkeit vollkommen geschützt wurde.

Die zurückbleibende braune Substanz gab an der Luft schnell grofse Mengen Ammoniak ab. Sie war in flüssigem Ammoniak sehr wahrscheinlich etwas löslich, da das über dem Reaktionsprodukt stehende Ammoniak stets braun gefärbt war.¹

In Wasser löste sich das Produkt unter starker Ammoniakentwicklung sehr leicht zu gelbem Ammoniumchromat unter Abscheidung geringer Mengen von Chromoxyd.

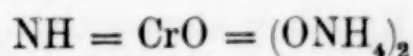
Diese Abscheidung von Chromoxyd wurde zuerst auf eventuelle Verunreinigungen des technischen Ammoniaks zurückgeführt; jedoch trat dieselbe auch bei Anwendung eines absolut reinen Ammoniaks auf und ist wohl durch die auch sonst bekannte schwach reduzierende Wirkung des Ammoniaks leicht erklärbar. Diese Beimengung kann möglicherweise auch die braune Färbung des Reaktionsproduktes verursachen, die derjenigen aller Gemische von Oxyden des sechswertigen und dreiwertigen Chroms entspricht, und es ist möglich, dafs das ganz reine, nicht erhältliche Produkt Gelbfärbung zeigt.

Die Analyse² der Substanz führte zu der Formel



	Gefunden:				Berechnet:
CrO ₃	65.16	69.28	67.85	67.32	66.33 %
NH ₃	29.75	30.25	30.27		33.67

Dieses Ergebnis würde zu der Annahme führen, dafs der vorliegende Stoff ein imidochromsaures Ammonium



¹ Diese Färbung konnte allerdings — was nicht sicher festzustellen war — von sehr fein suspendierten Teilchen herrühren.

² Die Unbeständigkeit der Substanz, die selbst beim Wägen in geschlossenen Gefäfsen Ammoniak abgab, sowie die erwähnte Beimengung von Chromtrioxyd erklären die schwankenden Analysenwerte.

ist. Eine solche Formel war nur zu beweisen, wenn es gelang, eine Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Imidgruppe und der beiden Ammoniumreste zu ermitteln. Die Anwendung von wässrigen Lösungen zu diesem Zwecke war von vornherein ausgeschlossen, da hierbei ein Übergang der Verbindung in Ammoniumchromat und Ammoniak a priori sicher war. Dasselbe war von organischen hydroxylhaltigen Solventien anzunehmen, abgesehen davon, daß organische Substanzen überhaupt reduzierend auf das sechswertige Chrom wirken konnten. Es blieb also nur die Anwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel und der Versuch, in demselben die beiden Ammoniumgruppen durch doppelte Umsetzung durch Metalle zu ersetzen, übrig.

Für derartige Reaktionen eignen sich nach zahlreichen Versuchen früherer Autoren besonders die Jodide einiger Schwermetalle, wie des Bleis, des zweiwertigen Quecksilbers und des Silbers, die sich in wasserfreiem Ammoniak reichlich unter Bildung mehr oder weniger beständiger komplexer Ammoniakate lösen.

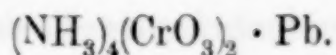
Es ergab sich nun sowohl bei diesen wie bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen, daß diese Lösungen um so mehr zu doppelten Umsetzungen geeignet sind, je weniger stark komplex die Metallammoniakate sind und daß demgemäß am besten die Bleilösungen, am wenigsten vollständig die Silberlösungen sich umsetzten.

Derartige Versuche wurden experimentell in folgender Weise ausgeführt. In einem Stockschen Kugelfiltrierrohr¹ wurde über dem Halogenmetall reichlich Ammoniak kondensiert, die Kugel alsdann mit trockener Watte gefüllt, darüber das Säureanhydrid geschichtet und das Rohr zu einer mittellangen, starken Kapillare zugeschmolzen. — Durch häufiges Umschütteln des Rohres löste man das Halogenmetall, bzw. zunächst nur einen Teil davon, kippte darauf das Rohr um, saugte durch Abkühlen des unteren Endes die Lösung durch die Watte und brachte sie so mit dem Säureanhydrid in Berührung. Zum Öffnen des Rohres wurde dieses wieder in die ursprüngliche Lage gebracht, das Ammoniak durch die Watte nach unten filtriert und die Kapillare abgesprengt. Das Reaktionsprodukt blieb auf dem Wattefilter zurück und wurde, falls es sich noch halogenhaltig erwies, in einem Stockschen „Rückflusskühlrohr“ mit flüssigem Ammoniak mehrere Stunden lang extrahiert.

¹ STOCK und HOFFMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 895.

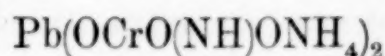
Bei der Einwirkung von ca. 2 Molekülen Bleijodid auf ein Molekül Chromsäureanhydrid wurde auf diese Weise ein braungelbes schweres Pulver erhalten, das an der Luft stark Ammoniak abgab.

Die Analysen verschiedener Darstellungen führten annähernd zu der Formel:



	Gefunden:		Berechnet:
NH ₃	12.74	13.37	14.32 %
Pb	45.90	44.68	43.58
CrO ₃	38.55	41.53	42.10

Es waren also, die oben angenommene Formel des imidochromsauren Ammoniums als richtig vorausgesetzt, nicht zwei Ammoniumgruppen, sondern nur eine im Molekül durch Blei ersetzt worden und es wäre die vorliegende Verbindung mithin als imidochromsaures Blei-Ammonium

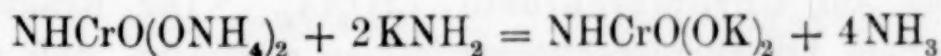


anzusprechen.

Die zum Beweise der Formel des imidochromsauren Ammoniums notwendige Umsetzung war in diesem Falle also nicht vollständig geglückt. Noch weniger führten die Versuche mit Quecksilber- und Silberjodidlösungen zum Ziele, da diese beiden, wie schon oben angedeutet, zu stark komplexe Verbindungen mit dem Ammoniak bilden.

Ebensowenig schlüssige Ergebnisse wurden endlich bei der Anwendung von Lösungen des Kaliumamids erhalten. Die Substanz hat in neuerer Zeit E. C. FRANKLIN¹ zu Umsetzungen in wasserfreien ammoniakalischen Lösungen empfohlen, indem er annimmt, daß in diesen KNH₂ in K⁺ und NH₂⁻ dissoziiere und zu Ionenreaktionen verwendbar sei.

Tatsächlich hat sie sich, wie weiter unten bei der Molybdänsäure gezeigt wird, als sehr brauchbar erwiesen; bei der Chromsäure wurde jedoch die erwartete Umsetzung:

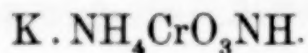


durch die stark reduzierende Einwirkung des Kaliumamids auf die Chromsäureverbindung verhindert. Es wurden bei diesen Versuchen,

¹ Z. anorg. Chem. 46 (1905), 1.

deren experimentelle Ausführung später beim Molybdän beschrieben wird, allerdings stark kaliumhaltige, aber ganz inhomogene Gemische von Chromaten und Chromoxyden erhalten, die naturgemäfs brauchbare Analysenwerte nicht gaben.

Dagegen führte die Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumchlorchromat zu einem Ergebnis, das für die angenommene Formel des Ammoniumimidochromats beweisend erscheint. Frisch dargestelltes und aus Eisessig umkristallisiertes chlorchromsaures Kalium nahm im Einschlufsrohr mit Ammoniak überschichtet eine dunkelbraune Farbe an, die wohl auch hier durch eine geringe Reduktion der Chromsäure hervorgerufen ist. Die Substanz wurde im Rückflufskühlrohr mit Ammoniak ausgewaschen, bis sie chlorfrei war; sie gab an der Luft und ebenso beim Lösen in Wasser reichlich Ammoniak ab, während in der wässerigen Lösung die Gelbfärbung der Chromate auftrat. Die Analyse führte zu der Formel



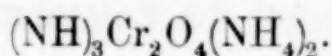
Gefunden:			Berechnet:
NH ₃	19.78	19.76	19.60 %
CrO ₃	58.90	58.75	57.80
K	22.23	22.80	22.60

Die Versuche früherer Autoren, auf demselben Wege Amidochromate zu erhalten — wie schon oben angeführt — konnten nach diesen Erfahrungen nicht zum Ziele führen, da bei der Berührung des Reaktionsproduktes mit Wasser Zersetzung unter Bildung von Chromaten eintreten mußte und damals andere bequem zugängliche Extraktionsmittel für das bei der Reaktion gebildete Chlorammonium nicht vorhanden waren.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, dafs amidochromsaure Salze nicht existieren und dafs vielmehr nur die Imidgruppe mit den Säureradikalen der Metallsäuren sich verbindet, eine Erfahrung, die bei den meisten anderen hier untersuchten Reaktionen bestätigt wurde.

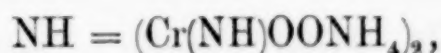
Wesentlich komplizierter verlief die Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf Chromylchlorid, CrO₂Cl₂. Die Reaktion war selbst in einem Ätherkohlen säuregemisch so stürmisch, dafs sie ohne Verdünnung der reagierenden Substanzen nicht durchgeführt werden konnte. Es wurde deswegen gasförmiges Ammoniak in eine ca. 3 1/2 % ige Lösung von Chromylchlorid in ganz trockenem Chloroform eingeleitet. Das hierbei erhaltene Gemenge eines voluminösen,

braunen Körpers mit Chlorammonium wurde abgesaugt und durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak im Rückflusskühlrohr nach Möglichkeit von Chlorammonium befreit. Diese Trennung war leider nicht vollständig durchführbar, da auch die braune Verbindung nicht unwesentlich in Ammoniak löslich war. Es wurden deswegen noch etwas mit Chlorammonium verunreinigte Präparate verschiedener Darstellung analysiert und unter der Annahme, daß das gefundene Chlor nur als Chlorammonium in der Substanz vorhanden sein könne, die demselben äquivalente Menge Ammoniak vom gefundenen Ammoniakwert abgezogen. Die so gefundenen Werte stimmten sehr angenähert auf die empirische Formel



	Gefunden:		Berechnet:
NH ₂	I. 31.7	II. 34.02	32.54 %
Cr	41.73	40.40	41.76
O	26.57	25.58	25.70

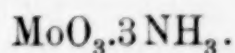
Diese Formel könnte aufgefaßt werden als ein imidodiimido-chromsaures Ammonium:



doch soll diese Annahme, die in keiner Weise bewiesen werden konnte, nur mit aller Reserve mitgeteilt werden.

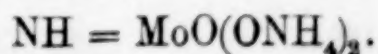
Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen von Mo^{VI}.

Chemisch reinstes Molybdäntrioxyd verwandelt sich unter flüssigem Ammoniak im Einschlussrohr sehr schnell in eine schneeweiße, kompakte Substanz, die an der Luft Ammoniak abgibt und sich in Wasser ebenfalls unter starker Ammoniakentwicklung sehr leicht löst. Diese Substanz hat die der entsprechenden Chromverbindung analoge Zusammensetzung



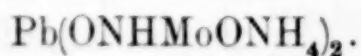
	Gefunden:		Berechnet:
MoO ₃	73.93	73.94	73.85 %
NH ₃	26.14	25.93	26.15

Diese Formel würde ebenfalls zu der Annahme eines imidomolybdänsauren Ammoniums führen,



Dieselbe Verbindung hat schon auf die Veranlassung des einen von uns H. J. BRAUN auf dem gleichen Wege dargestellt.¹

Auch hier führten die Versuche zum Beweis der Strukturformel, durch doppelte Umsetzung in Lösungen von flüssigem Ammoniak Schwermetallsalze der Imidomolybdänsäure zu erhalten, wie beim Chrom, nur teilweise zu befriedigenden Resultaten, trotzdem versucht wurde, durch Anwendung höherer Drucke — die Einschlussröhren wurden im ULLMANN-Rohre 24 Stunden auf 108—109° erhitzt — die Reaktion zu vervollständigen; Quecksilber- und Silberjodid setzten sich nur in sehr geringer Menge mit dem Ammoniumsalz um, mit Bleijodid wurden bei einigen Versuchen, jedoch nicht immer Resultate, erzielt, die wie bei dem Chromat auf die Entstehung eines Blei-Ammoniumsalzes schliessen ließen:



	Gefunden:	Berechnet:
MoO ₃	48.91	51.43 %
Pb	38.21	36.80
NH ₃	12.48	11.77

Dagegen waren hier die Versuche mit Lösungen von Kaliumamid erfolgreicher als beim Chrom. Auf dem Boden eines Kugelfiltrierrohres wurde über 1.5—1.6 g metallischen Kaliums 15—20 ccm Ammoniak kondensiert. Das Rohr wurde aus dem Kühlgemisch entfernt und nach Zusatz von einigen Körnchen Platinmoor, das katalytisch die Bildung des Amids beschleunigt, ein Teil des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur fortgesiedet. Dabei trat nacheinander erst Blaufärbung der Lösung und Abscheidung bräunlich fluoreszierender Metallspiegel an den oberen Teilen des Rohres ein, dann entfärbte sich die Flüssigkeit und wurde durchsichtig. Hierauf wurde das Gemisch wiederum abgekühlt; falls zuviel Ammoniak fortgesiedet war, von neuem einige Kubikzentimeter im Rohre kondensiert und dann ins obere Ende des Filtrierrohres auf das Wattefilter ein Grammolekül Molybdänsäureanhydrid, auf 3 Grammatome des angewandten Kaliums berechnet, eingeführt. In dem zugeschmolzenen Einschlussrohre wurde die Kaliumamidlösung mit dem Molybdäntrioxyd in Berührung gebracht und das Gemisch meistens 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde durch Kippen des Filtrierrohres die entstandene weisse, etwas bräunliche Verbindung auf dem Wattefilter abgesaugt und

¹ Dissertation, Berlin 1904.

nach dem Öffnen des Rohres entweder direkt oder erst nach längerem Auswaschen in einem Rückflusskühlrohre mit flüssigem Ammoniak analysiert.

Die erhaltenen Substanzen verloren an der Luft schnell ihre bräunliche Farbe, die möglicherweise durch eine geringe Reduktion der Molybdänsäure hervorgerufen ist, geben reichlich Ammoniak ab, sind außerordentlich hygroskopisch und lösen sich dementsprechend sehr leicht in Wasser. Die erhaltenen Analysenwerte — es wurden nicht weniger wie acht verschiedene Darstellungen durchanalysiert — weichen zum Teil ziemlich stark voneinander ab, vor allem in bezug auf die Kalium- und Ammoniakwerte; sie führen aber übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß in keinem Falle mehr wie 1 Atom Stickstoff und weniger als 2 Atome Kalium auf ein Molekül Molybdäntrioxyd in den Verbindungen enthalten sind. Die Werte lassen teilweise auf ein zweibasisch imidomolybdänsaures Kalium NHMoO(OK)_2 , teilweise auf ein dreibasisches Salz NKMoo(OK)_2 schließen, von denen das letztere in einem schon lange bekannten kaliumimidodisulfonsauren Kalium¹ ein Analogon hätte. Es wurden unter anderen die folgenden Werte erhalten:

	I		II		III	IV		V	
NH_3	5.31	5.49	6.46	5.50		5.79	5.60	5.90	5.80
K	35.9	37.05	34.53	35.55	39.27	31.82		31.66	
MoO_3	52.11	51.97	53.2		50.23	58.28		57.44	

Ber. für NKMoo(OK)_2 :

NH_3	5.1
K	42.63
MoO_3	52.27

Ber. für NHMoO(OK)_2 :

	6.33 %
	32.91
	60.76

Da bei der Molybdänsäure zum Unterschied von der Chromsäure eine Reduzierung durch organische Solventien nicht zu befürchten war, so wurden hier einige Versuche ausgeführt, um das imidomolybdänsaure Ammonium umzusetzen. Es gelang aber nicht, hier zu beweisenden Resultaten zu kommen, da alkoholische Lösungen in ähnlicher Weise wie Wasser das imidomolybdänsaure Salz hydrolytisch zersetzten und auch andere höher siedende Lösungsmittel, wie z. B. Pyridin, völlige Zersetzung herbeiführten.

Bei der Behandlung von Molybdänylchlorid, MoO_2Cl_2 , mit flüssigem Ammoniak wurde ein brauner voluminöser Körper erhalten, der beim Auswaschen mit Ammoniak eine hellere Farbe annahm.

¹ RASCHIG, *Lieb. Ann.* 241, 166.

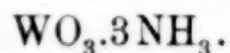
Die Substanz gab bei der Analyse — nach Abzug der ganzen Menge beigemengten Chlorammoniums — Werte, die zeigten, daß auch hier imidomolybdänsaures Ammonium vorlag, welches durch geringe Mengen von Reduktionsprodukten bräunlich gefärbt war.

(Gef: MoO_3 72.18%, NH_3 25.11%. Ber.: MoO_3 73.85%, NH_3 26.15%.)

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen von W^{VI} und U^{VI} .

Wesentlich weniger reaktionsfähig als die bisher beschriebenen Verbindungen erwies sich das Wolframtrioxyd gegen flüssiges Ammoniak. Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen im ULLMANN-Rohre auf 108—109° war eine merkbare Einwirkung festzustellen. Das Wolframtrioxyd behielt unverändert seine gelbe Färbung.¹

Wolframylchlorid, WO_2Cl_2 , dagegen reagierte mit flüssigem Ammoniak unter Bildung einer braunen Verbindung, deren Analysen zu der empirischen Formel führte:



Gefunden:			Berechnet:
NH_3	18.88	17.59	18.02 %
WO_3	81.12		81.98

Dieses Ergebnis würde für die Existenz eines der Molybdänverbindung analogen imidowolframsauren Ammoniums sprechen.

Beim Urantrioxyd wurde eine Reaktion nicht konstatiert, Uranylchlorid, UO_2Cl_2 , setzte sich unter Bildung eines grau-grünen Niederschlages um; doch war derselbe von dem beigemengten Chlorammonium seiner Löslichkeit in Ammoniak wegen nicht zu befreien und deshalb konnten hier eindeutige Analysenresultate nicht erzielt werden.

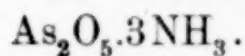
¹ Bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf käufliches Wolframsäuremonohydrat (KAHLBAUM) wurde das bisher unbekannte Ammoniumwolframat $(\text{NH}_4\text{O})_2\text{WO}_2$ als weißer, sehr leicht in Wasser löslicher Körper erhalten, der sowohl in festem Zustand wie in Lösung Ammoniak abgibt:

Gefunden:				Berechnet:
NH_3	12.1	12.5	12.0	11.97 %
WO_3	81.37	82.5		81.69

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen von As^V,
Sb^V und V^V.

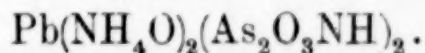
Die Metallsäuren der fünfwertigen Elemente sind wesentlich weniger reaktionsfähig gegen flüssiges Ammoniak als das Chromtrioxyd und Molybdäntrioxyd.

Arsenpentoxyd bildet, im Einschlussrohr bei gewöhnlicher Temperatur mit flüssigem Ammoniak behandelt, eine weisse, sich mit der Zeit fest zu Boden setzende Verbindung, die leicht Ammoniak abgibt. Ihre Analyse führt zu der Formel:



	Gefunden:			Berechnet:
NH ₃	15.45	16.46	17.52	18.14 %
As ₂ O ₅	80.32	82.14		81.86

Eine Strukturformel liess sich für diese Verbindung nicht beweisen, doch kann man sie ihrer Zusammensetzung nach als ein imidodimetaarsensaures Ammonium (NH₄O)₂As₂O₃NH betrachten. Durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Lösung von Bleijodid gelingt hier — wie auch oben beim Chrom und Molybdän beschrieben — ein teilweiser Ersatz für Ammoniumgruppen durch Blei. Der erhaltene schwere, weisse Niederschlag zeigt annähernd die Zusammensetzung:



	Gefunden:		Berechnet:
NH ₃	7.47	7.29	9.00 %
Pb	23.80	22.80	28.1
As ₂ O ₅	67.30		62.90

Antimonpentoxyd reagierte mit flüssigem Ammoniak nicht. Durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf das gut kristallisierende Antimonpentachloridmonohydrat, SbCl₅·H₂O, resultierte ein schneeweisses, in flüssigem Ammoniak beträchtlich lösliches Kristallpulver, das bedeutende Mengen Ammoniak enthielt. Die Analyse der ausgewaschenen Substanz erlaubte jedoch nicht die definitive Aufstellung einer Formel.

Ebensowenig konnte eine Entscheidung über die Zusammensetzung des Einwirkungsproduktes von flüssigem Ammoniak auf schwach geglühtes Vanadinpentoxyd getroffen werden. Es ist dies

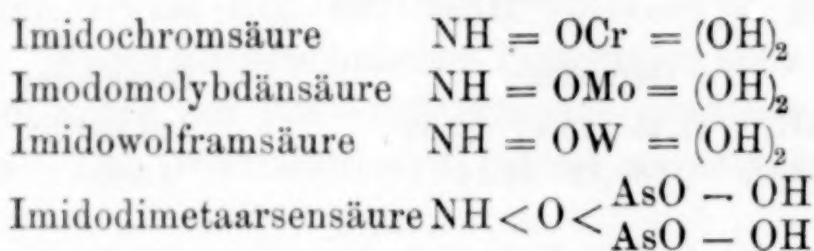
eine gelbbraune außerordentlich zersetzliche Substanz, die an der Luft sofort Ammoniak verliert.

Die vorstehenden Versuche beweisen:

1. Dafs Amidoverbindungen der Metallsäuren jedenfalls nicht existieren.

2. Dafs in allen Fällen, wo Ammoniak unter Ausschluss von Wasser auf Metallsäureanhydride oder ihre Derivate einwirkt, Salze von Imidosäuren sich bilden.

3. Es wurde nachgewiesen die Entstehung von Salzen der folgenden Säuren:



4. Auf Verbindungen von U^{VI} , Sb^{V} und V^{V} wirkt flüssiges Ammoniak teilweise ein, doch konnten hier charakterisierte Verbindungen nicht isoliert werden.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 24. Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1906.

Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden.

Von

R. ABEGG.

Über dies Thema hat vor kurzem Herr TAMMANN¹ auf Grund seiner und seiner Schüler umfassenden Untersuchungen an Metalllegierungen eine Reihe von wichtigen Gesetzmäßigkeiten abgeleitet.

Da meine Anschauungen² über die Valenz und speziell über die Rolle der polaren Natur der Elemente³ in dieser Hinsicht ebenfalls Konsequenzen zu ziehen erlauben, wie ich früher darlegte, so möchte ich im folgenden kurz die Brauchbarkeit meiner Theorie an dem TAMMANNschen Untersuchungsmaterial prüfen.

Nach meiner Annahme sind alle binären chemischen Verbindungen (Verbindungen 1. Ordnung nach BERZELIUS) durch polar entgegengesetzte Kräfte zusammengehalten.

Bezüglich der Typen der zustandekommenden Verbindungen möchte ich jetzt noch folgendes hinzufügen:

Je größer die polare Verschiedenheit der Komponenten, um so mehr ordnen sich die Formeltypen der Verbindungen dem einfachen Valenzgesetz unter, und um so seltener fungieren die beteiligten Elemente mit wechselnder Wertigkeit. Ich will zur bequemerem Kennzeichnung solche Elementenpaare „heteropolar“ nennen. Im Gegensatz dazu bezeichne ich als „homöopolar“ solche Elemente, deren polare Natur einander sehr nahe steht. Es sei gleich hervorgehoben, daß dieser Unterschied zwar oft ein sehr großer, aber doch stets nur ein gradueller ist. Zu den Charakte-

¹ *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 113.

² *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 330.

³ S. auch *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 4112.

ristika homöopolarer Verbindungen scheint es im Gegensatz zu den ersteren zu gehören, daß sich ihre Atome nicht nur in einem, sondern in sehr mannigfachen Verhältnissen verbinden, in denen die gewöhnlich angenommenen Wertigkeiten sich kaum mehr ausprägen.

Als Prototype heteropolarer Verbindungen können diejenigen zwischen Elementen gelten, deren Gruppen im periodischen System extrem stehen also z. B. Verbindungen wie KCl , BaJ_2 , Al_2O_3 , HgS ; als homöopolare Verbindungen dürfen wir die Metallegierungen und Amalgame einerseits, die Verbindungen einander nahestehender Metalloide andererseits anführen.

Als Repräsentanten einer Übergangsstufe zwischen beiden Gruppen von Verbindungen seien die Verbindungen des Phosphors mit Metallen angeführt: Mit den stark positiven Metallen bildet er Phosphide, die durch ihre Hydrolysierbarkeit in Metallhydroxyd und Phosphorwasserstoff die Charakteristika schwacher Salze, also heteropolarer Verbindungen, zeigen. Mit den schwächer positiven Metallen dagegen bildet er legierungsartige Verbindungen, die als Phosphorbronzen bekannt sind.

Was die Verbindungen höherer Ordnung in BERZELIUS'scher Bezeichnungsweise¹ anlangt, so scheint es mir, als wenn auch hier genau dasselbe Gesetz für ihre Formeltypen gelte, wie für die Verbindungen 1. Ordnung. Daß auch ihr Zusammenhalt durch polare Kräfte bedingt ist, dafür habe ich früher, wie ich glaube, plausible Gründe angeführt. Betrachtet man z. B. die Oxysalze als bestehend aus einem basischen (positivpolaren) und einem sauren (negativpolaren) Oxyd, so fällt es in die Augen, daß die Salze, deren Komponenten in diesem Sinne stark sind, nach einfachen Verhältnissen konstituiert sind, während die aus schwachen Säuren und Basen bestehenden eine unter Umständen außerordentlich mannigfaltig variable Zusammensetzung zeigen. Man denke hierbei an die vielen basischen Salze, etwa des Hg , Bi , Al , Be oder die kondensierten Säuren der Polyphosphate, Polyarsenite, Polyborate, Polywolframate, Polyvanadate usw.

Mit der Abstufung der Polarität steht nun auch die Größe der Affinität der Elemente zu einander in einem empirischen und und wohl auch ursächlichen Zusammenhang derart, daß in heteropolaren Verbindungen sehr starke Affinitäten wirken, während homöo-

¹ S. z. B.: BLUMSTRAND, Chemie der Jetztzeit.

polare Verbindungen nur durch lockere Affinitäten zusammengehalten werden. Dies gilt sowohl für die binären, als für die Verbindungen höherer Ordnung.

Es steht im Einklange mit den von mir angenommenen Abstufungen in der Elektroaffinität, d. i. der Polarität, und deren periodischer Anordnung im natürlichen Elementensystem, wenn TAMMANN findet:

„Die aufeinanderfolgenden Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bilden untereinander keine Verbindungen“, l. c. S. 115. Denn diese Elemente sind homöopolar, ihre gegenseitige Affinität also schwach. Dafs sie vollständig fehlt, geht nämlich aus den Schmelzdiagramm-Resultaten, wie Herr TAMMANN (l. c. S. 114) selbst betont, nicht notwendig hervor. Denn die TAMMANNsche Methode konstatiert die Existenz von Verbindungen nur dort, wo solche in besonderer Phase neben einer homogenen Mischung auftreten. Es ist aber für das Auftreten in besonderer Phase notwendig, dafs die betreffende Molekelart der Verbindung in der homogenen Mischung eine so hohe Konzentration erreicht, dafs Sättigung an ihr eintritt. Man kann also aus dem Nichtauftreten besonderer Verbindungsphasen nur schliessen, dafs bei vorhandener Verbindungsfähigkeit der Komponenten die Affinitäten nicht grofs genug sind, um bei den erreichbaren Konzentrationen der Komponenten Sättigung und Abscheidung in besonderer Phase zu erreichen. Es ist mir wahrscheinlich, dafs zwischen allen Atomen der verschiedenen Elemente Affinitäten von endlichem Betrage bestehen, die nur oft zu schwach sind, als dafs sie merkliche Konzentrationen ihrer Verbindung hervorbringen können.

Diese Auffassung scheint mir auch geeignet, die Ausnahmen des TAMMANNschen 1. Satzes zu begründen: trotz Aufeinanderfolge der Elemente in einer natürlichen Gruppe können nämlich ihre Polaritäten doch noch verschieden genug sein, um eine erhebliche gegenseitige Affinität zu bedingen. Dies trifft vor allem, wie ich früher (l. c. S. 345) ausgeführt habe, auf die Angehörigen der ersten beiden Horizontalreihen zu, zwischen denen der Abfall der Elektroaffinität besonders grofs ist. Hiernach wäre unter den Alkalielementen auch die grösste Verbindungsfähigkeit zwischen den aufeinanderfolgenden Elementen Li und Na zu erwarten. Die als Ausnahme des TAMMANNschen Satzes erscheinende Verbindungsfähigkeit von Br mit J, sowie die von Cl mit Br und von Cd mit Hg fällt ebenfalls unter die von mir (l. c. besonders S. 341) ent-

wickelten Gesichtspunkte. Erst eine zahlenmäßige Kenntnis der Affinitätsgrößen wird natürlich genauere Vorhersage ermöglichen.

Auch der 2. Satz von TAMMANN, wonach irgend ein beliebiges Element sich gegenüber allen Mitgliedern einer natürlichen Gruppe gleich, nämlich entweder verbindungsfähig oder verbindungsunfähig erweist, steht mit meiner Valenztheorie im Einklang; denn wenn die Verbindungen, wie ich annehme, durch polare Kräfte zusammengehalten werden, so ist die Abstufung der Polarität zwischen den betreffenden Elementen und der Gruppe anderer Elemente im allgemeinen nahezu gleich groß, da die Angehörigen einer Gruppe einander in der Polarität nahe stehen. Natürlich sind die Polaritätsunterschiede niemals streng gleich, und sie werden sich verhältnismäßig um so weniger unterscheiden, je stärker das betreffende Element in seiner Polarität von derjenigen der Gruppenmitglieder abweicht, also z. B. auch, je ferner es im natürlichen Elementensystem von dieser Gruppe steht. Steht es ihr dagegen nahe, so können die Polaritätsunterschiede zwischen den fraglichen Elementen und einem Mitglied der betrachteten Gruppe so klein werden, daß demgegenüber auch die Unterschiede der Gruppenmitglieder untereinander wesentlich werden.

Hiernach wären dann auch folgende von TAMMANN angeführte Ausnahmen seines 2. Satzes zu verstehen:

Ag und Cu geben mit Pb keine Verbindung, beide stehen auch, wie mein Diagramm (l. c. S. 367) zeigt, dem Pb in ihrer Elektroaffinität ziemlich nahe, Au dagegen, welches mit Pb Verbindungen bildet, ist dementsprechend wesentlich heteropolarer (negativer) gegenüber Cu und Ag. Für den Unterschied der beiden homöopolaren Paare Cu-Sn und Cu-Pb ist vielleicht die geringe gegenseitige Mischbarkeit des letzteren Paares verantwortlich, wodurch die in chemische Aktion tretenden aktiven Massen im letzteren Falle gegenüber dem ersteren verkleinert werden. Die Verbindungsfähigkeit des Zn, Cd mit Na entspricht der erheblichen Heteropolarität; die mit Zn, Cd mehr homöopolaren Elemente Bi, Pb, Al verbinden sich nicht mit beiden, dagegen wieder das mehr heteropolare (negative) Sb. Das gleiche gilt für die Kombination Hg-Tl, die erheblich heteropolarer ist als Cd-Tl und demgemäß, im Unterschiede von letzteren, gegenseitig verbindet, und analoges für Zn, Cd gegenüber dem homöopolaren Sn einerseits, und dem heteropolaren Hg andererseits. Ebenso spricht in unserem Sinne die Tabelle TAMMANN'S (l. c. S. 119) über die Unterschiede von Bi und Sb:

mit dem negativeren Sb bilden die meisten Metalle Verbindungen, das weniger negative Bi ist nur den positivsten Na und Mg gegenüber genügend heteropolar, um sich mit ihnen in besonderer Phase zu verbinden¹. Hiernach und wegen der Existenz von Antimoniden (H_3Sb) und Sb-haltigen Säuren sollte in meinem Diagramm (l. c. S. 367) Bi wesentlich höher als dort gezeichnet über Sb stehen.

Das Beobachtungsmaterial von TAMMANN und seiner Schule, wie die analogen Befunde anderer Forscher auf diesem Gebiete, die sich auf das Studium der Schmelzdiagramme stützen, stellen bisher ziemlich die einzigen exakten Daten dar, auf Grund deren man sich in größerem Umfang über das Problem der Verbindungsfähigkeit der Elemente ein Urteil bilden kann. Da diese Daten jedoch sich gewöhnlich auf sehr hohe Temperaturen beziehen, so liefern sie uns wohl nur eine untere Grenze für die Verbindungsfähigkeit; denn es handelt sich hier nach meiner Auffassung meist um labile homöopolare Verbindungen, deren Stabilität bei hohen Temperaturen geringer als bei niedrigen sein dürfte, und man darf wohl annehmen, daß auch die Elemente, die, unter diesen ungünstigen Bedingungen untersucht, keine Anzeichen der Verbindungsfähigkeit mehr zeigen, bei tieferen Temperaturen eine solche erkennen lassen würden. Ferner bezieht sich das Beobachtungsmaterial nicht auf vergleichbare Temperaturen, und da die Temperatur nächst der chemischen Natur der Elemente wohl den wesentlichsten Parameter der Affinität darstellt, so muß man auf weitere Methoden sinnen, um über die in homogenen Mischungen der Elemente existierenden Verbindungen und ihre Formeln Aufschluß zu gewinnen. Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes bei Lösungen, resp. homogenen Mischungen ist dies Ziel in manchen Fällen bereits erreicht worden. Es verliert leider seine Überzeugungskraft und seine Handlichkeit, sobald die Komponenten sich gleichzeitig in mehreren Verhältnissen miteinander verbinden, hat aber anderseits den Vorteil, daß da, wo dies nicht der Fall ist, nicht nur ein Aufschluß über den Formeltypus der Verbindung, sondern auch über die zahlenmäßige Größe der Affinität gewonnen wird. Für die Metalle gehört hierhin vor allem die Methode von HERSCHKO-

¹ Anmerkung bei der Korrektur: Genau ebenso verstehe ich die im neuesten Heft dieser Zeitschrift erschienenen Befunde von PETRENKO u. VOGEL: Ag und Au sind sehr homöopolar mit Bi, sie bilden keine Verbindungen, heteropolarer gegen Sb, mit dem sie sich verbinden.

WITSCH¹, die von ihm und anderen mehrfach mit Erfolg angewandt wurde.

Solange aber die zahlenmäßige Gröfse der Affinitäten nicht in weiterem Umfange bekannt ist und uns strengere Gesetze ergibt, erscheint meine Theorie wohl brauchbar, sich einen ungefähren Anhalt über die Affinitäten der Elemente zueinander zu verschaffen.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 123.

Breslau, Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1906.

Zur Kenntnis des gefällten basischen Zinkkarbonats und des gefällten Kadmiumkarbonats.

Von

MORITZ KOHN.

In FEHLINGS Handwörterbuch¹ findet sich die Angabe, daß kohlen-saures Zink Ferrisalze fällt. Nach meinen Beobachtungen ist das gefällte, in Wasser aufgeschlemmte, basische kohlen-saure Zink nicht nur imstande, Ferrisalzlösungen zu fällen, sondern auch Aluminiumnitrat- und Uranylnitratlösungen werden in der Kälte vollständig gefällt. Bei Chromnitratlösungen findet in der Kälte nur eine partielle Fällung statt, vollständige Fällung erfolgt erst in der Hitze. Die aus Chromnitratlösungen bei der Einwirkung von basischem kohlen-sauren Zink in der Hitze resultierende Fällung ist voluminös und prächtig grobflockig. Die aus Ferri-, Chromi- und Uranylnitratlösungen durch kohlen-saures Zink in der Kälte entstehenden Niederschläge sind nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser frei von Salpetersäure, hingegen liefs sich in der aus Aluminiumnitratlösungen entstehenden Fällung auch nach gründlichem Auswaschen Salpetersäure nachweisen. Der aus Eisenchloridlösungen mittels basischen kohlen-sauren Zinks entstehende Niederschlag war nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser frei von Chlor.

Beim Eintragen von gefälltem kohlen-sauren Zink in eine kochende konzentrierte Uranylnitratlösung geht das Zinksalz unter lebhafter Kohlensäureentwicklung in Lösung und gleichzeitig scheidet sich

¹ 2, 1123.

ein schwerer, gelber, pulveriger Niederschlag aus. Ich vermutete, daß diese Fällung ein Zinkuranat dargestellt. Doch zeigte die Untersuchung, daß nur ein durch Zinkoxyd verunreinigtes Uransäurehydrat vorliegt.

35 g Uranylnitrat werden in 50 ccm Wasser gelöst, und in die kochende Lösung in Wasser aufgeschlemmtes basisches Zinkkarbonat in kleinen Anteilen eingetragen.

Das Karbonat geht unter Kohledioxydentwicklung in Lösung und gleichzeitig scheidet sich der erwähnte Niederschlag aus. Man muß Sorge tragen, daß das Uranylnitrat im Verhältnis zum Zinksalz in großem Überschusse vorhanden ist, was daran kenntlich ist, daß die über dem Niederschlag stehende Lösung intensiv gelb gefärbt bleibt. Das ursprüngliche Volum der Lösung war schließlich auf 120 ccm angewachsen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und dann das Wasser durch Alkohol ersetzt. Die lufttrockene Fällung wurde analysiert.

I. 0.5508 g Substanz gaben beim vorsichtigen Erhitzen¹ 0.0576 g Wasser ab.

II. 0.4889 g Substanz gaben 0.0512 g Wasser ab.

III. 3.4512 g Substanz lieferten 0.0503 g Zinkoxyd.²

IV. 3.2749 g Substanz lieferten 0.0477 g Zinkoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
H ₂ O	10.45	10.47	—	—
Zn	—	—	1.17	1.17.

Der Zinkgehalt ist somit außerordentlich gering.

¹ Das Erhitzen erfolgte derart, daß der Boden des Porzellantiegels eben rotglühend wurde.

² Die Zinkbestimmung wurde in der Weise vorgenommen, daß die Substanz in verdünnter Salpetersäure gelöst wurde. Zu der Lösung wurde dann Ammoniak gegeben, der Niederschlag in Essigsäure gelöst und in die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit H₂S eingeleitet. Das Schwefelzink wurde durch kräftiges Glühen bei Luftzutritt in ZnO übergeführt. (GIBBS und PERKINS, *Zeitschr. analyt. Chem.* 3, 334 und CLASSEN, *Spezielle Methoden der analyt. Chemie*, Bd. 1, S. 331.) Das Uransäurehydrat enthielt außer Zinkoxyd auch eine Spur Kohlensäure. Der Urangehalt wurde zu 71.30 % sowie zu 71.52 %, bezogen auf die wasserhaltige Substanz, gefunden.

Das in Wasser aufgeschlemmte gefällte Kadmiumkarbonat verhält sich dem basischen kohlensauren Zink insofern ähnlich, als es Eisenchlorid- wie auch Eisennitratlösungen in der Kälte vollständig fällt, und die Fällungen nach dem gründlichen Auswaschen mit kaltem Wasser frei sind von Chlor bzw. Salpetersäure.

Hingegen vermag das kohlensaure Kadmium auf Chromnitrat-, Uranylnitrat-, sowie Aluminiumnitratlösungen in der Kälte nur in sehr geringem Grade fällend einzuwirken.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben, im Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1906.

Notiz über das beständige Kupferhydroxyd und das basische Salz $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Brochantit).

Von

J. HABERMANN.

Die Darstellung „eines sich nicht leicht zersetzenden Kupferoxydhydrats“ ist zuerst von BÖTTGER¹ angegeben worden. Mit Rücksicht auf die nicht einfachen Verhältnisse, welche bei der Zersetzung des Kupferoxydhydrats infolge Abspaltung von locker gebundenem Hydratwasser obwalten, scheint es nicht ohne Interesse, nebst der exakten Darstellungsweise die Zusammensetzung des BÖTTGERSchen Hydrats anzugeben. Die Darstellung des beständigen Kupferoxydhydrats erfolgt am einfachsten in der Art, daß das basische Kupfersalz² $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 10 % iger Kalilauge durch 10' bei gewöhnlicher Temperatur digeriert wird, wobei das grünlich gefärbte basische Salz einen tiefblauen Farbenton annimmt. Nach dem nötigen Auswaschen mit kaltem Wasser wird über der Pumpe scharf abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und das erhaltene Produkt bei 100° C getrocknet. Das Verdrängen des Waschwassers ist nicht außer acht zu lassen, da sich das noch feuchte Produkt im Trockenschranke alsbald zersetzt. Im getrockneten Zustande weist dieses Kupferoxydhydrat eine hellblaugrüne Farbe auf. Zur Ermittlung seiner Zusammensetzung wurde einerseits das Kupfer in salpetersaurer Lösung elektrolytisch abgeschieden und andererseits der Wassergehalt durch Erhitzen auf 180° C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Ein Erhitzen des Hydrats über offenem Feuer behufs Wasserbestimmung lieferte stets viel zu hohe Resultate, während in der gesinterten Masse von Kupferoxyd Stellen

¹ Jahrbuch des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1856/57, S. 28 und Journ. prakt. Chem. 73, 491.

² HABERMANN, Monatshefte f. Chemie 5, 432.

von bräunlichroter Farbe zu erkennen waren. Die Analyse liefert den Beweis, daß diesem Kupferoxydhydrat einfach die Formel $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zukommt.

Analysenresultate:

CuO	H ₂ O
80.76 %	18.44 %
80.77 %	18.35 %

Für $\text{Cu}(\text{OH})_2$ berechnet: 81.55 % CuO und 18.45 % H₂O.

Im Anhang an die vorstehende Notiz sei eine höchst einfache Darstellungsweise des basischen Salzes von der Formel $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ angegeben, das sich natürlich als Brochantit vorfindet.¹ 5 g kristallisiertes Kupfersulfat werden in 200 ccm Wasser gelöst, und die Lösung mit 50 ccm 2 n. Natronlauge versetzt. Hierbei ist die Fällung eine unvollständige, wodurch einer allmählichen Zersetzung des Niederschlages in alkalischer Flüssigkeit vorgebeugt wird. Das hellgrüne Produkt wird mit kaltem Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° C hat es eine bläulichgrüne Farbe. Die Analyse wurde derart durchgeführt, daß das Kupfer in salpetersaurer Lösung elektrolytisch gefällt, und im Filtrate die Schwefelsäure als BaSO_4 bestimmt wurde.

Die Analyse ergab:

CuO	SO ₃	H ₂ O
68.89 %	19.72 %	11.39 %
68.96 %	19.55 %	11.49 %

Für $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3$ berechnet:

CuO	SO ₃	H ₂ O
69.01 %	19.83 %	11.16 %

Die Versuche und Analysen sind von Herrn Dr. R. EHRENFELD ausgeführt worden, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

¹ DAMMER, Handbuch der anorgan. Chemie II, S. 701. — GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorgan. Chemie III, S. 627.

Brünn, Labor. f. allgem. analyt. Chemie, deutsche techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1906.

Die Darstellung von Molybdänsäuredihydrat.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

(Berichtigung.)

In die vor mehreren Jahren von mir und J. DAVIDSOHN¹ veröffentlichte Vorschrift zur Darstellung dieser Verbindung hat sich, wie ich bei Wiederholung unserer Versuche erst jetzt entdecke, infolge eines Rechenfehlers eine falsche Angabe eingeschlichen, welche die ganze Beschreibung entwertet. Die anzuwendende Salpeterlösung muß nämlich 29—30%_{ig} (nicht wie angegeben 20%_{ig}) sein.² Man erhält die besten stets gleichen Ausbeuten, wenn man mit folgenden Mengenverhältnissen arbeitet.

Ein Liter einer wässrigen Lösung von Ammoniumparamolybdat (150 g käufliches Salz im Liter) wird bei Zimmertemperatur in ein Liter einer 29—30%_{igen} Salpetersäure (300 ccm konzentrierter käufliche HNO₃ 1.42 zum Liter verdünnt) unter starkem Umrühren eingetragen. In der klaren Lösung werden 200 g festes Ammoniumnitrat gelöst und einige Körnchen Molybdänsäuredihydrat eingimpft. Nach 8—10tägigem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur hat sich das Molybdänsäuredihydrat in fast theoretischer Ausbeute abgeschieden; es wird durch mehrtägiges Dekantieren mit Eiswasser ausgewaschen.

Es ist unbedingt notwendig, daß die Molybdatlösung in die Salpetersäure eingetragen wird; bei umgekehrtem Verfahren scheiden sich sofort unlösliche sehr saure Ammoniumpolymolybdate ab.

¹ Z. anorg. Chem. 37 (1903), 315.

² Bei Anwendung 20%_{iger} Salpetersäure scheidet sich gar kein Molybdänsäuredihydrat, sondern nur Ammoniumpolymolybdate ab.

Berlin N, Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, 24. Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1906.

Über anodische Oxydbildung und Passivität.

Von

ERICH MÜLLER und FRITZ SPITZER.

Bei den von uns¹ vor noch nicht langer Zeit mitgeteilten Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks in ätzalkalischer Lösung wurde beobachtet, daß gleichzeitig mit der wesentlichen Änderung, welche der Verlauf des Anodenvorganges an Platin- oder Eisenelektroden bei Zusatz gewisser Metallsalze erfuhr, in mehreren Fällen die Entstehung von Metalloxyden an der Anode Hand in Hand ging.

Der Wunsch, zu ermitteln, ob und wie weit diese Oxydbildung mit der erwähnten Änderung im Anodenvorgang ursächlich zusammenhing, führte dann zu einem eingehenden Studium des Verhaltens von Platinanoden, die mit Metalloxyden überzogen waren, bei der in Rede stehenden elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks.

Für die Herstellung derartiger Oxydanoden in einer für unsere Zwecke geeigneten Form konnten teils die von verschiedenen Forschern angegebenen Vorschriften benutzt werden, teils waren wir gezwungen, eigene Methoden ausfindig zu machen. Von den letzteren wird der erste Teil dieser Mitteilung handeln.

Ein Überblick über die nunmehr bekannten Methoden der anodischen Oxydbildung läßt eine Klassifikation derselben zu, mit der sich der zweite Teil befaßt und schließlich werden im dritten Teil aus dem Verhalten gewisser Oxydanoden Schlüsse auf die Ursache der Passivität ihrer zugehörigen Metalle gezogen.

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 917 ff.

I. Eigene Methoden zur anodischen Erzeugung von Metalloxyden.

1. Kupferoxyd.

Bei der Elektrolyse stark alkalischer kupfersalzhaltiger Ammoniaklösungen überzieht sich eine Platin- oder Eisenanode mit einem schwarzen Überzug. Wir waren ursprünglich geneigt, denselben für ein Superoxyd des Kupfers zu halten. Die quantitative Untersuchung¹ hat aber gezeigt, daß es sich im wesentlichen um ein wasserhaltiges Oxyd des zweiwertigen Kupfers handelt, welches nur ganz geringe Mengen eines Superoxyds einschließt, das aus Salzsäure Chlor in Freiheit zu setzen vermag.

Die genauere Analyse ergab für das Oxyd folgende Zusammensetzung:

95.52 %	CuO
4.24 %	H ₂ O
0.50 %	höher gebundener Sauerstoff
<hr/>	
100.26 %	.

Während bei fast sämtlichen bekannten anodischen Oxydbildungen das abgeschiedene Oxyd einer höheren Wertigkeitsstufe entspricht, als sie dem in Lösung befindlichen Metallsalz zukommt, haben wir hier beim Kupfer also von vornherein zweiwertiges Metall in Lösung gehabt und auch das Oxyd des zweiwertigen Kupfers auf der Anode gefällt. Dessen Entstehung findet in folgender Weise eine Erklärung:

In der ammoniakalischen Kupfersalzlösung besteht folgendes Gleichgewicht



Die Konzentration der Kupriionen ist im Elektrolyten so klein, d. h. die Komplexität des Kupferammoniakions so groß, daß trotz der hohen OH'-Konzentration (die Lösungen waren 1.5—3 n. an freier Natronlauge) das Löslichkeitsprodukt des Kupferhydroxyds nicht überschritten wird, d. h. daß keine Ausfällung dieses Hydrats stattfindet.

Das Gleichgewicht a) wird aber zugunsten der Cu⁺⁺-Konzentration verschoben, sobald eine Abnahme der NH₃-Konzentration eintritt. Dies ist nun der Fall in unmittelbarer Nähe der Anode, da hier während der Elektrolyse eine kräftige Oxydation des Ammoniaks

¹ Siehe *Zeitschr. f. Ch. u. Industrie der Kolloide* 1 (1906), 44.

sich vollzieht (wesentlich zu NO'_2 ; nebenher zu NO'_3 und N_2). Hier wird also die Cu'' -Konzentration ansteigen müssen, da die bei der Oxydation des NH_3 entstehenden Stoffe keine Komplexbildner sind, und bei genügender OH' -Konzentration und hinreichendem Umfang der NH_3 -Oxydation wird das Löslichkeitsprodukt des Kuprihydroxyds überschritten.

Nach diesen Erwägungen wäre zu erwarten gewesen, daß an der Anode das blaue Kupferhydroxyd entstände, welches ja bekanntlich aus Kuprisalzlösungen durch Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur fällt. Tatsächlich sieht man nun aber ein wasserärmeres schwarzes Oxyd sich bilden, so daß gleichzeitig mit der Ausfällung ein Austrocknungsprozeß stattgefunden haben muß.

Es zeigte sich denn auch, daß blaues, auf chemischem Wege durch einen Überschufs von Natronlauge aus Kuprisalzlösungen hergestelltes Kupferhydroxyd, wenn es in einer vom elektrischen Strom durchflossenen Natronlauge suspendiert sich befindet, an der Anode in ein wasserärmeres schwarzes Oxyd umgewandelt wird, welches in seiner Zusammensetzung dem oben beschriebenen nahe kommt, das man bei der Elektrolyse ätzalkalischer, ammoniakalischer Kupfersalzlösungen bekommt, während es in der gleichen Zeit ohne Strom keine Farbenänderung erleidet.

Der Strom vermag also, jedenfalls durch elektrische Endosmose, bei gewöhnlicher Temperatur dem blauen Hydroxyd an der Anode Wasser bis zu einem Betrage zu entziehen, daß ein Oxyd entsteht, welches weit weniger Wasser enthält, als dem normalen Hydroxyd zukommen würde. Es wird derselbe Effekt erreicht, wie beim Erhitzen des blauen Hydroxyds oder wie beim Behandeln desselben mit Salzlösungen in der Kälte. Auch die Wirkung der letzteren wird ja von SPRING und LUCION¹, und wohl mit Recht, auf osmotische Erscheinungen zurückgeführt.

Es entsteht die Frage, ob es sich bei dieser Entwässerung nur um eine Entziehung von adsorbiertem Wasser oder von chemisch gebundenem handelt. VAN BEMMELEN² hat erwiesen, daß die aus Kuprisalzlösungen durch Hydroxylionen entstehende blaue Verbindung keine chemische, sondern eine Adsorptionsverbindung des Kupferoxyds mit Wasser darstellt; deshalb wird man auch bei den oben mitgeteilten Versuchen nur von einer Entziehung von Adsorp-

¹ SPRING und LUCION, *Z. anorg. Chem.* 2 (1892), 209.

² V. BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 5 (1894), 466.

tionswasser reden können. Nun liefs sich allerdings durch weitere Versuche feststellen, dafs auch das sogenannte kristallinische blaue Kupferhydroxyd, das wir nach den Angaben von v. BEMMELEN herstellten und welches dieser als eine chemische Verbindung von Kupferoxyd mit Wasser anspricht (l. c. S. 481), in 2 n.-Natronlauge suspendiert, gleichfalls durch den Strom entwässert wird, (obgleich es beim Erhitzen mit Wasser sich nicht ändert) — gegenüber der Entwässerung des kolloidalen Hydroxyds bedarf es nur hier der dreifachen Zeit —: ob man aber infolgedessen in diesem Falle von einer durch elektrische Endosmose bewirkten Entziehung chemisch gebundenen Wassers reden darf, erscheint uns trotzdem zweifelhaft; denkbar wäre es jedenfalls auch, dafs das chemische Hydrat mit der Zeit in eine Adsorptionsverbindung übergeht, oder dafs primär ein unbeständiges Superoxyd entsteht, welches sich sekundär in das stabilere wasserarme Oxyd umwandelt (s. weiter unten), was durch die im Oxyd nachgewiesenen kleinen Mengen von Superoxyd nahegelegt wird.

Eine solche über das Superoxyd erfolgende Oxydbildung ist natürlich auch bei der Elektrolyse des in Natronlauge suspendierten kolloidalen Kuprioxydhydrats denkbar, denn Kupfersuperoxyd, welches wir unter besonderen Verhältnissen durch Elektrolyse erzeugen konnten, erweist sich als ein auferordentlich unbeständiger und reaktionsfähiger Stoff. Es ist nur in Berührung mit starker Alkalilauge einige Zeit beständig und zerfällt beim Verdünnen der letzteren in Kupferoxyd und Sauerstoff. Ammoniak oxydiert es zu Nitrit.¹

Indessen möchten wir, schon wegen der gröfseren Geschwindigkeit, mit welcher die Entwässerung des kolloidalen Hydroxyds erfolgt, der oben angegebenen Deutung für die Entstehung des Oxyds den Vorzug geben, weil ja auch durch Salzlösungen das kolloidale Hydroxyd endosmotisch entwässert werden kann.

Auf die Tatsache, „dafs da, wo man an einer Elektrode primär die elektrolytische Entstehung von Hydroxyden erwartet, Oxyde sich bilden“ ist schon von FOERSTER² hingewiesen worden. Auch er ist der Ansicht, „dafs elektroendosmotische Wirkungen stattfinden, über die wir noch sehr wenig unterrichtet sind“.

Eine durch elektrische Endosmose bewirkte Austrocknung von Hydroxydpasten an der Anode wurde schon von F. FISCHER³ beim

¹ Das Nähere hierüber wird an anderer Stelle mitgeteilt werden.

² F. FOERSTER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 949.

³ F. FISCHER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 877.

Aluminiumhydroxyd und von BABAROVSKY¹ beim Magnesiumhydroxyd beobachtet, doch machen diese keine Angaben darüber, ob die entstehenden Stoffe weniger Wasser enthalten, als den normalen Hydraten $\text{Al}(\text{OH})_3$ resp. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entspricht. Beim Kupfer scheint daher der erste Fall vorzuliegen, daß durch elektrische Endosmose eine so weitgehende Entwässerung beobachtet wird.

Die Tatsache, daß das bei der Elektrolyse der komplexen alkalischen Kupferammoniaklösung entstehende Oxyd fest auf der Anode haftet, schreiben wir dem Umstand zu, daß mit der Dehydratisierung gleichzeitig ein Anpressen Hand in Hand geht.

Bemerkt sei noch, daß die Struktur des Kupferoxyds an der Anode mit andauernder Elektrolyse eine Änderung derart erfährt, daß das anfänglich sammetartige Gefüge in ein blätteriges übergeht.

Die geäußerte Vorstellung über die Anpressung verlangt natürlich, daß das Oxyd unter dem Einfluß eines Potentialgefälles nach der Anode wandert. Das ist denn auch nach den Angaben von PERRIN² in alkalischen Lösungen der Fall.

Ebenso wie aus alkalischen Kupferammoniaklösungen läßt sich auch aus alkalischen Kupfertartratlösungen (FEHLING'scher Lösung) Kupferoxyd an Platinanoden abscheiden, was in entsprechender Weise auf die anodische Oxydation der komplexbildenden Weinsäure zurückzuführen ist.

In den beiden besprochenen Fällen tritt, wie bereits erwähnt, keine Wertigkeitsänderung des Kupfers bei der Oxydbildung ein. Man kann aber auch mit Wertigkeitsänderung bei der Elektrolyse alkalischer Kuprokomplexsalzlösungen anodisch Kuprioxyd erhalten, wie es der eine³ von uns bei der Elektrolyse alkalischer Kaliumkuprocyanidlösungen beobachtete. So konnten wir auch in alkalischen Lösungen des Kuprothiosulfats bei Stromfluß auf Platinanoden einen schwarzen Belag erhalten.

Es ist selbstverständlich, daß für die Herstellung des Oxyds bestimmte Bedingungen in bezug auf die Konzentration der Hydroxylionen und des Komplexbildners einerseits, die Stromdichte andererseits eingehalten werden müssen.

Mit der näheren Feststellung dieser Verhältnisse haben wir uns bislang nicht beschäftigt.

¹ BABAROVSKY, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 465.

² PERRIN, *Compt. rend.* 136 (1903), 1441.

³ F. SPITZER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 407.

2. Oxyde des Silbers, Nickels und Kobalts.

Von diesen Metallen lassen sich ähnlich wie beim Kupfer die Oxyde aus den alkalischen Lösungen ihrer stark komplexen Salze abscheiden. Die Entstehung von Silberoxyd aus den alkalischen Lösungen des Ammoniakkomplexes haben wir schon an anderem Ort beschrieben.¹ Silberoxydbildung wurde ferner in alkalischen Cyanid- und Thiosulfatlösungen beobachtet.

Nickel- und Kobaltoxyd erhielt schon WERNICKE² aus den alkalischen Lösungen der komplexen weinsauren Salze. HÜTTNER³ konnte auf diesem Wege nur geringe Mengen von Kobaltoxyd, ZEDNER⁴ nur wenig Nickeloxyd erhalten, wahrscheinlich weil die Alkalität ihrer Lösungen nicht genügend groß oder ein Überschuss an Weinsäure vorhanden war. Wir erhielten schöne Überzüge aus folgenden Lösungen:

1. Lösung: 2 molar an NaOH, 0.2 molar an Kaliumtartrat, 0.03 molar an Nickelsulfat.

2. Lösung: 2 molar an NaOH, 0.1 molar an Kaliumtartrat, 0.05 molar an Kobaltsulfat.

Nickeloxyd fällt auch bei der Elektrolyse alkalisch ammoniakalischer Nickelsalzlösungen (durch den Alkaligehalt wird allerdings schon ohne Strom der größte Teil des Nickelsalzes als Hydroxydul ausgeschieden, so daß der Elektrolyt nur wenig Nickel enthält)⁵, ferner aus den alkalischen Lösungen des Nickelcyankaliums (z. B. aus einer Lösung: 2 molar an NaOH, 0.05 molar an NiSO_4 , 1%ig an KCN).

Von Wichtigkeit war es, zu untersuchen, ob man auch aus Komplexsalzlösungen des dreiwertigen Kobalts das Oxyd des dreiwertigen Metalles — also ohne Wertigkeitsänderung — erhalten kann was uns auch gelungen ist.

Bei der Elektrolyse des Kobalticyankaliums erhält man bei genügend hoher Alkalikonzentration einen Anodenbeschlag, der allerdings sehr dünn ausfällt.

Lösungen des Kobaltikaliumoxalats⁶ sind neben viel Alkali

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 924.

² WERNICKE, *Pogg. Ann.* 141 (1870), 120.

³ HÜTTNER, *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 121.

⁴ ZEDNER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11, 810 ff.

⁵ Vergl. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 924.

⁶ COPAUX, *Ann. chim. phys.* [8] 6 (1905), 508. — DURRANT, *Proc. Chem. Soc.* 21 (1905), 257. — BENEDICT, *Journ. Am. Chem. Soc.* 28 (1906), 171.

nicht beständig, indem Oxyd ausfällt; es konnten aber auch bei mäßigem Alkalizusatz Anodenbeschläge bei der Elektrolyse erhalten werden.

Setzt man zu der grünen Kaliumkobaltioxalatlösung weinsaures Alkali, so erhält man eine ebenfalls grüne Lösung, in der aber die Kobaltionenkonzentration viel geringer ist, als in der ursprünglichen, so daß man ohne weiteres große Alkalimengen zusetzen darf, ohne daß eine Fällung von Oxyd eintritt. Aus solchen alkalischen, jedenfalls Kaliumkobalttartrat enthaltenden Lösungen konnten bei der Elektrolyse sehr schöne Oxydbeschläge auf der Anode erhalten werden.

3. Oxyde des Eisens und Aluminiums.

Aus stark alkalischen Ferritartratlösungen lassen sich auf der Anode dünne Überzüge von rostroter Farbe erzeugen. Eine nähere Untersuchung dieses Oxyds verbot sich aus dem Grunde, weil die erhaltenen Mengen zu gering waren.

Bei der elektrolytischen Oxydation alkalischer Ammoniaklösungen an Platinanoden hatten wir seinerzeit¹ die Ausbildung eines Tonerdeüberzuges auf der Anode beobachtet. Die Tonerde stammte aus der Substanz des Diaphragmas. Besagter Überzug bildete sich gewöhnlich erst in einem Stadium der Elektrolyse, in dem die Anodenlösung durch Auswanderung von Alkali stark verarmt war.

Bei der Elektrolyse von Aluminatlösungen kann man, wie absichtlich angestellte Versuche gezeigt haben, die Anode mit einem ganz ähnlichen Tonerdeüberzug belegen.

Die Oxydbildung ist daher in beiden Fällen dem Umstande zuzuschreiben, daß die Tonerde amphoterer Charakter hat (s. S. 339).

II. Klassifikation der anodischen Oxydbildung.

Auf Grund unseres eigenen sowie des umfangreichen älteren Beobachtungsmaterials, auf das gelegentlich verwiesen werden wird, lassen sich folgende allgemeine Gesichtspunkte für die anodische Oxydbildung aufstellen.

Man kann sie stets darauf zurückführen, daß primär in un-

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 919.

mittelbarer Nähe der Anode die dem Oxyd in der Wertigkeit entsprechenden Metallionen in so hoher Konzentration auftreten, daß für das Hydroxyd das Löslichkeitsprodukt überschritten ist, die Metallionen also mit den Hydroxylionen zu schwer löslichem kolloidalen Hydroxyd zusammentreten.

In dieser Hinsicht schloßen wir uns einer schon vor längerer Zeit ausgesprochenen Ansicht von F. FOERSTER¹ an.

Zugleich tritt, falls das Hydroxyd nicht an und für sich in Oxyd und Wasser zerfällt, elektroendosmotische Austrocknung in mehr oder minder starkem Maße in Erscheinung.

Wir sind geneigt, der Elektroosmose bei der anodischen Oxydbildung eine größere Bedeutung beizumessen, als dies gemeinhin geschieht. Mit der Entwässerung vermag sie unter Umständen eine Anpressung der Oxyde herbeizuführen, welche deren häufig zu beobachtendes Festhaften auf der Anode verständlich erscheinen läßt.

Da es sich nach dieser Annahme an der Anode um eine Reaktion zwischen Hydroxyl- und Metallionen handelt und dabei auch unter Umständen andere Anionen gegenwärtig sind, so ist es auch möglich, daß unter gewissen Verhältnissen nicht die reinen Oxyde, sondern basische Salze entstehen, genau so, wie dies der Fall sein kann, wenn man Metallsalzlösungen rein chemisch durch Ätzlauge fällt.

Derartige liegt z. B. bei der anodischen Bildung des sog. Silbersuperoxyds vor, wie es aus Silbernitrat- oder -Chloratlösungen erhalten wird.²

Nach der Art, wie die Metallionen an der Anode entstehen, kann man die anodische Oxydbildung in folgende Haupt- und Nebengruppen einteilen:

A. Oxydbildung mit Wertigkeitsänderung des Metalles.

a) Die Ionen entstehen durch Aufladung des Anodenmetalles.

In diesem Falle besteht also die Anode aus dem Metall, dessen Oxyd gebildet wird, die Lösung selbst ist metallfrei. Bei anodischer Polarisation geht mit dem positiven Strom Metallion in Lösung und wird durch die anwesenden OH'-Ionen ausgefällt; das entstandene

¹ F. FOERSTER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **3** (1896/97), 529.

² Siehe COFFETTI, *Atti R. J. Veneto* [2] **63** (1904), 1257 und die dort angeführte Literatur.

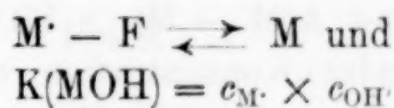
Hydroxyd wird als solches oder dehydratisiert an die Anode geprefst.

Mit Oxyd überziehen sich bei anodischer Polarisation in verdünnten Alkalilaugen:

Kadmium,¹ Kupfer,¹ Silber,¹ Kobalt,^{2,1} Eisen,² Palladium,² Nickel,³
Blei,^{1,4} Wismut,⁵ Zinn,⁶
in Schwefelsäure: Palladium,² Blei,
in verschiedenen Lösungen: Aluminium,⁶ Magnesium⁷.

Das Bildungspotential dieser Oxyde berechnet sich an Hand der NERNSTschen Theorie über die Entstehung galvanischer Ströme wie folgt. Für diese Berechnung sind hier wie im folgenden stets bezüglich der Wertigkeit der Ionen usw. vereinfachende Annahmen gemacht worden. Auch wird stillschweigend vorausgesetzt, daß zur Endosmose der event. primär gebildeten Hydrate kein meßbarer Spannungsbetrag benötigt wird, so daß Bildungspotential des Hydroxyds und Oxyds als identisch angesehen wird. Das Vorzeichen bezieht sich stets auf die Ladung der Elektrode.

Es sei M ein Metall, welches die Ionen M⁺ und das Hydroxyd MOH bildet, A(M⁺ — M) das elektrolytische Potential des Vorganges



das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds (c = Konzentration).

Jedem Potential, welches das Metall bei anodischer Polarisation annimmt, entspricht eine bestimmte Konzentration von M⁺. Der Zusammenhang zwischen beiden ist gegeben durch

$$\pi = A(M^+ - M) + 0.058 \log c_{M^+} .$$

Oxydbildung wird bei einem Potential P(MOH) eintreten, bei dem

$$c_{M^+} = \frac{K(MOH)}{a_{OH^-}}$$

¹ COEHN und OSAKA, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 86.

² F. FOERSTER und A. PIGUET, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 716.

³ Eigene Beobachtung.

⁴ ELBS und FORSELL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **8** (1902), 760.

⁵ *Pogg. Ann.* **74** (1849), 587.

⁶ F. FISCHER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 877.

⁷ BABAROVSKY, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11** (1905), 465.

⁸ HEINRICH GOLDSCHMIDT u. ECKARDT, *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 391.

ist, wo $a_{OH'}$ die Konzentration der Lösung an OH' -Ionen bedeutet. Das Bildungspotential des Oxyds ist also

$$P(MOH) = A(M' - M) + 0.058 \log \frac{K(MOH)}{a_{OH'}}$$

Derartige Bildungspotentiale sind von COEHN und OSAKA (l. c.) bestimmt worden für die Oxyde des Kadmiums, Silbers, Bleis, Kupfers und Kobalts.

Ist $P(MOH) \geq A(M' - M)$, dann wird wesentlich der Vorgang $M + F \rightarrow M'$ an der Anode stattfinden; durch entsprechende Steigerung der OH' -Konzentration läßt sich bei einem gegebenen Metall aber $P(MOH) < A(M' - M)$ machen und Oxydbildung herbeiführen; dies ist bei verschiedenen Metallen um so leichter, je kleiner $K(MOH)$.

So gehen z. B. Bleianoden in starker Schwefelsäure als Plumbisulfat¹ in Lösung, während sie sich in verdünnter Schwefelsäure (also bei höherer OH' -Konzentration) mit Superoxyd überziehen.

Kupferanoden bilden in Schwefelsäure maximaler Leitfähigkeit primär Kuprosulfat,² in verdünnterer Schwefelsäure Kuprisulfat; in starker Natronlauge Kupro- resp. Kuprioxyd.³

Sei $P(O)$ das Potential, bei dem sich in der betreffenden Lösung Sauerstoff entwickelt und $A(M' - M) > P(O)$, dann werden Ionen M' nur in verschwindender Konzentration erzeugt; indessen kann durch entsprechende Erhöhung der OH' -Konzentration $P(MOH) < P(O)$ gemacht und Oxydbildung herbeigeführt werden.

Nach Überschreitung von $P(MOH)$ wird die Oxydbildung aufhören, wenn das Oxyd das Grundmetall zusammenhängend überzieht; dann ist das Potential nicht mehr durch den Vorgang $M + F \rightleftharpoons M'$, sondern durch



bestimmt (hier ist abgesehen von der Bildung eines höheren Oxyds), d. h. die gesamte Stromarbeit wird auf die Sauerstoffentwicklung verwendet.

Solche Fälle sind aus der galvanotechnischen Praxis bekannt. Nickelanoden, besonders solche aus ganz reinem Nickel, hören manchmal auf, in Lösung zu gehen und es wird als Anodenvorgang fast nur noch Sauerstoff-

¹ K. ELBS und F. FISCHER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900), 343.

² F. FISCHER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 507; *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 177.

³ Eigene Beobachtung.

entwicklung beobachtet.¹ Darauf ist jedenfalls auch die Unangreifbarkeit gewisser unedler Metalle bei anodischer Polarisation in Alkalilauge zurückzuführen.²

Ist ein Ion Y' in Lösung, dessen Konzentration $= a_{Y'}$ und dessen Löslichkeitsprodukt mit dem Ion M' des Anodenmetalles

$$c_{Y'} \cdot c_{M'} = K(MY)$$

ist, so ist das Bildungspotential des festen Salzes MY

$$P(MY) = A(M' - M) + 0.058 \log \frac{K(MY)}{a_{Y'}}.$$

Bei anodischer Polarisation des Metalles M in einer Lösung, in der $c_{OH'} = c_{Y'}$ ist, wird nicht Oxyd, sondern festes Salz gebildet, wenn $K(MOH) > K(MY)$ ist und umgekehrt.³

Durch entsprechende Regulierung der OH' - und Y' -Konzentration kann man $P(MOH)$ und $P(MY)$ gegeneinander verschieben und unter Umständen Oxyd oder Salz je nachdem erzeugen; sind beide gleich, dann entsteht ein Gemisch.

Ist ein Komplexbildner X in Lösung, der mit M' komplexe Ionen, etwa MX' bildet, und ist die Komplexitätskonstante

$$K(MX') = \frac{c_{M'} \cdot c_X}{c_{MX'}}$$

und bei normaler Konzentration von MX'

$$K(MX' \cdot n.) = c_{M'} \cdot c_X,$$

dann ist das Bildungspotential des Komplexions für normale Konzentration

$$P(MX' \cdot n.) = A(M' - M) + 0.058 \log \frac{K(MX' \cdot n.)}{a_X - 1},$$

wenn a_X die Konzentration von X ist; denn zur Erzeugung von 1 Mol MX' gehört 1 Mol X . Ist daher die Konzentration von X in der Lösung a_X , so ist sie nach Erreichung des Potentials an der Anode noch $a_X - 1$.

Ist $P(MOH) > P(MX' \cdot n.)$, was selbstverständlich von der OH' -Konzentration abhängt, so geht statt der Oxyd- die Komplexbildung vor sich und umgekehrt.

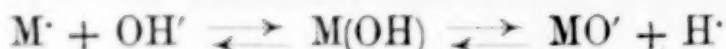
¹ *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **4** (1903), 91 s. a. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1905), 35.

² Siehe Anm. 8 S. 329.

³ Vergl. die verschiedenen Patente von LUCKOW und deren Besprechung durch BORCHERS, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **3** (1897), 482.

Silberanoden gehen bei nicht allzuhoher Stromdichte in Natronlauge, wenn diese viel Ammoniak enthält, quantitativ in Lösung; ist wenig NH_3 vorhanden, dann bildet sich Oxyd.¹

Kann schliesslich das Metall komplexe Sauerstoffionen bilden, ist das entstehende Hydroxyd also amphoter und dissoziiert nach



oder



so gilt

$$\frac{c_{\text{M}} \cdot c_{\text{OH}'}^2}{c_{\text{MO}'}} = K(\text{MO}');$$

wenn $c_{\text{MO}'} = 1$ ist, dann sei

$$c_{\text{M}} \cdot c_{\text{OH}'}^2 = K(\text{MO}' \text{ n.}).$$

Das Bildungspotential einer normalen MO' -Lösung ist dann

$$P(\text{MO}' \text{ n.}) = A(\text{M} - \text{M}) + 0.058 \log \frac{K(\text{MO}' \text{ n.})}{(a_{\text{OH}'} - 2)^2},$$

wenn $a_{\text{OH}'}$ die OH' -Konzentration der Lösung ist, da auf 1 Mol. MO 2 Mol. OH' verschwinden.

Je nachdem $P(\text{MOH})$ wesentlich kleiner ist als $P(\text{MO}' \text{ n.})$ oder nicht, wird Oxyd oder MO' gebildet werden. Ob das eine oder andere der Fall ist, hängt bei gegebener OH' -Konzentration von der Grösse der Konstanten, bei gegebenen Konstanten von der Grösse der OH' -Konzentration ab. Durch Erhöhung der letzteren wird $P(\text{MO}' \text{ n.})$ schneller erniedrigt als $P(\text{MOH})$.

Bei anodischer Polarisation in schwacher Natronlauge z. B. bildet sich auf Aluminium und Kupfer¹ Oxyd, in stark alkalischen Laugen lösen sie sich bei nicht zu hoher Stromdichte zu komplexen Sauerstoffsalzen.

Eisen überzieht sich in nicht zu starker Lauge mit Oxyd¹, in sehr starker Lauge geht es in Lösung.²

Kann ein Metall noch ein höherwertiges Ion M'' bilden, so ist dessen Bildungspotential entsprechend

$$P[\text{M(OH)}_2] = A(\text{M}'' - \text{M}) + \frac{0.058}{2} \log \frac{K[\text{M(OH)}_2]}{a_{\text{OH}'}^2}.$$

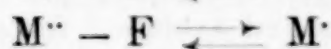
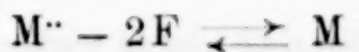
¹ Eigene Beobachtung.

² HABER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900), 215.

Je nachdem $P(\text{MOH})$ größer oder kleiner $P[\text{M}(\text{OH})_2]$ ist, wird zuerst das höhere oder niedere Oxyd gebildet.

Kupfer als Anode in stärkerer Natronlauge belegt sich zuerst mit Oxydul, bei steigender Spannung mit Oxyd und weiter mit Superoxyd.¹

Das hängt in erster Linie von den A-Werten ab. Es ist nicht nötig, daß wie man a priori denken könnte $A(\text{M}' - \text{M}) < A(\text{M}'' - \text{M})$ ist. Denn für die Vorgänge²



sind zwei Lagen ihrer elektrolytischen Potentiale möglich

a) $A(\text{M}' - \text{M})$; $A(\text{M}'' - \text{M})$; $A(\text{M}'' - \text{M}')$;

b) $A(\text{M}'' - \text{M}')$; $A(\text{M}'' - \text{M})$; $A(\text{M}' - \text{M})$

————→ steigendes Oxydationspotential.

Nur im Falle a) wird man mit dem Auftreten des niederen Oxyds zu rechnen haben; indessen ist nicht gesagt, daß es beim Bestehen dieser Lage auftreten muß. Denn trotzdem kann $P[\text{M}(\text{OH})_2] < P(\text{MOH})$ sein, wenn nämlich $K[\text{M}(\text{OH})_2]$ entsprechend kleiner als $K(\text{MOH})$ ist. Meist trifft es zu, daß $K[\text{M}(\text{OH})_2] < K(\text{MOH})$ ist.

Nur dann wird die Bildung des höheren Oxyds sicher ausbleiben, wenn $A(\text{M}'' - \text{M})$ soweit über $P(\text{O})$ gelegen ist, daß die höchstmögliche OH' -Konzentration $P[\text{M}(\text{OH})_2]$ nicht unter $P(\text{O})$ zu bringen vermag.

Im Falle b) kann das niedere Oxyd nicht auftreten, einmal wegen des meist beobachteten Verhältnisses der Größe der Löslichkeitsprodukte der beiden verschiedenartigen Hydroxyde eines Metalles und weiter, weil selbst, wenn bei gesteigerter Polarisierung $P(\text{MOH})$ erreicht wird, ein Potential herrscht, bei dem $A(\text{M}'' - \text{M}')$ überschritten ist.

b) Die Ionen entstehen durch Aufladung geringerwertiger.

Das Metall ist also als Ion in Lösung, die Anode unangreifbar. Die Metallionenkonzentration ist eine solche, daß sie sich mit den in der Lösung befindlichen OH' -Ionen ohne Bildung eines

¹ Eigene Beobachtung.

² LUTHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 34 (1900), 488; 36 (1901), 385.

Hydratniederschlag vertragen. Beim Stromdurchgang entstehen aber höherwertige Ionen, welche schon bei geringer Konzentration mit den vorhandenen OH-Ionen ausfallen.

Diese Art der Oxydbildung beruht im Grunde auf der geringeren Elektroaffinität¹ der höherwertigen Ionen eines Metalles im Vergleich zu seinen niedrigerwertigen, was in der im weiten Umfang zu beobachtenden größeren Löslichkeit der niederen Hydroxyde zum Ausdruck kommt.

Von bekannten Beispielen sind hier zu erwähnen die in der Elektroanalyse so häufig verwendete Bildung der Superoxyde des Mangans und Bleis aus den Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate und Acetate;² ferner die Bildung des Silbersuperoxyds aus AgNO₃- und AgClO₃-Lösungen (COFFETTI l. c.), von Nickel- und Kobalt-sesquioxyd aus den Sulfat- resp. Acetatlösungen,³ von Thalliumsesquioxyd⁴ und Wismutoxyd.⁵

Das Potential für eine derartige Oxydbildung ergibt sich theoretisch wie folgt. Es handle sich um die Bildung von M(OH)₂ aus einer M'-haltigen Lösung mit der Konzentration von OH' = a_{OH'} und von M' = b_{M'}.

Zur Entstehung des Hydrates muß die Anode so hoch polarisiert werden, daß hier eine Konzentration von M''

$$c_{M''} = \frac{K[M(OH)_2]_2}{a_{OH'}^2}$$

entsteht, wenn K[M(OH)₂] wieder das Löslichkeitsprodukt von M(OH)₂ ist.

Geht man von einer M''-freien M'-Lösung aus, so wird jedem Potential an der Anode ein Verhältnis:

$$\frac{c_{M''}}{b_{M'} - c_{M''}} \text{ entsprechen und wenn dieses} = \frac{K[M(OH)_2]}{b_{M'} \cdot a_{OH'}^2 - K[M(OH)_2]}$$

ist, fällt M(OH)₂. Danach ist das Bildungspotential von M(OH)₂

¹ ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453.

² Vergl. z. B. SMITH, *Electroanalysis*, 3. Ed., Philadelphia 1902, S. 44 ff. WERNICKE, *Pogg. Ann.* **141** (1870), 111—116.

³ WERNICKE l. c. — FISCHER, *Kastner's Archiv* **16** (1829). — COEHN und SALOMON, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1897/98), 501. — COEHN und GLÄSER, *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 13. — HÜTTNER, *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 121. — ZEDNER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11** (1905), 810; **12** (1906), 463.

⁴ HEIBERG, *Z. anorg. Chem.* **35**, 348; **37**, 80; **40**, 251.

⁵ BOSE, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 258; s. dort weitere Literatur.

$$P[M(OH)_2] = A(M'' - M') + 0.058 \log \frac{K[M(OH)_2]}{b_{M'} \cdot a_{OH'}^2 - K[M(OH)_2]}.$$

Derartige Bildungspotentiale sind von COEHN u. GLÄSER (l. c.) für Nickel- und Kobaltoxyd, von M. BOSE (l. c.) für die Oxyde des Thalliums, Wismuts und Silbers bestimmt worden. Wegen mangelnder Kenntnis der Löslichkeit dieser Oxyde kann aus deren Ergebnissen die obige Formel nicht geprüft werden. Wenn man ihre Gültigkeit voraussetzt, bietet die Bestimmung der Bildungspotentiale der Hydroxyde die Möglichkeit, ihr Löslichkeitsprodukt zu ermitteln, wenn die A-Werte bekannt sind.

Es gibt nun hier zwei Möglichkeiten. Sei $P(O)$ wieder das Potential der beginnenden Sauerstoffentwicklung, so kann sein

1. $A < P(O)$; dann kann die Oxydbildung ohne Sauerstoffentwicklung erfolgen.

Bei einem gegebenen Metall, also gegebenem $K[M(OH)_2]$ muß man aber dann solche Werte für $a_{OH'}$ und $b_{M'}$ wählen, daß das Glied $0.058 \log$ usw. negativ, also $P[M(OH)_2] < A(M'' - M')$ wird. Ist dies nicht der Fall, dann wird an der Anode gelöstes M' in gelöstes M'' übergeführt.

Thallosulfatlösungen werden, wenn genügende Mengen freier Schwefelsäure gegenwärtig sind zu solchen von Thallisulfat oxydiert, während in neutralen Lösungen Thalliumssequioxid auf der Anode sich ausscheidet.¹

2. $A > P(O)$; dann läßt sich eine Erzeugung von M'' in meßbarer Menge gar nicht, oder nur unter Sauerstoffentwicklung erreichen. Dagegen kann man dann das Oxyd von M'' erhalten, wenn sich durch entsprechende Erhöhung von $a_{OH'}$ und $b_{M'}$ das Glied $0.058 \log$ usw. derart negativ machen läßt, daß $P[M(OH)_2] < P(O)$ wird.

Kobaltisulfat² läßt sich in stark saurer Lösung aus Kobaltosulfat unter Sauerstoffentwicklung erzeugen, nicht aber Niccelisulfat aus Niccelosulfat. Die dreiwertigen Oxyde beider Metalle bilden sich dagegen aus den neutralen Lösungen der zweiwertigen Salze bei einem Potential, welcher unterhalb des Sauerstoffentwicklungspotentials liegt.³

Gegenwart eines Komplexbildners kann in diesem Falle die Oxydbildung verhindern und die Entstehung der höherwertigen Komplexionen bewirken, wenn er eine Konzentration von M'' nicht aufkommen läßt, welche zur Überschreitung von $K[M(OH)_2]$ nötig ist.

Kobaltooxalat gibt bei der Elektrolyse Kobaltioxalat,² Bleichlorid bei Gegenwart von Salmiak $(NH_4)_2PbCl_6$.¹

¹ F. FOERSTER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **3** (1896/97), 529.

² F. FOERSTER, *Elektrochemie wässriger Lösungen*, Leipzig 1905, S. 464.

³ COEHN und GLÄSER, *Z. anorg. Chem.* **33** (1902), 11.

Für Fall 1 sowohl als für Fall 2 ist zu berücksichtigen, daß wenigstens theoretisch A durch die OH'-Konzentration der Lösung nicht geändert wird, während P(O) mit dem Anwachsen derselben kleiner wird. Ferner ist P(O) bei gegebenem Gehalt an OH' von der Natur der Anode und von gewissen Zusätzen abhängig.

Zusatz von Flußsäure ermöglicht nach SKIRROW¹ die Bildung von Kobalt-sesquioxid auch aus stärker sauren Kobaltosalzlösungen; möglicherweise beruht dies darauf, daß Fluorion die anodische Sauerstoffentwicklung verzögert.²

Sind noch höherwertige Hydroxyde, z. B. $M(OH)_3$, möglich, so werden die Verhältnisse entsprechend komplizierter. Die Bildungspotentiale lassen sich aber in entsprechender Weise wie oben berechnen, wenn die A-Werte bekannt sind. Welches von den drei Oxyden bei der Elektrolyse zuerst entsteht, hängt dann neben der Größe ihrer Löslichkeitsprodukte von der relativen Lage dieser A-Werte ab.

B. Oxydbildung ohne Wertigkeitsänderung des Metalles.

a) Die einfachen Ionen entstehen aus den komplexen durch Oxydation des Komplexbildners.³

Die Anode ist unangreifbar und das Metall befindet sich als Komplexsalz resp. -ion in der Lösung. Die im Gleichgewicht mit letzterem vorhandenen einfachen Ionen haben eine so geringe Konzentration, daß sie durch die OH'-Ionen der Lösung nicht als Hydrat gefällt werden. Der Komplexbildner ist an der Anode zu einem Nichtkomplexbildner oxydierbar. Durch seine Oxydation an der Anode kann hier die Konzentration der einfachen Metallionen derart vermehrt werden, daß es zur Fällung des Oxydes kommt.

Hierher gehören die im ersten Teil dieser Mitteilung erwähnten Bildungsweisen des Kupferoxyds aus den Ammoniak- und Tartratkomplexen und des Kobaltsesquioxids aus Kobaltkaliumcyanid und Kobaltkaliumtartrat. Auch aus stark alkalischen Tartratlösungen des vierwertigen Zinns fällt auf der Anode bei der Elektrolyse ein Oxyd.⁴

¹ F. SKIRROW, *Z. anorg. Chem.* **33** (1902), 29.

² E. MÜLLER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 779.

³ Es handelt sich also um die Überführung potentieller in aktuelle Ionen. Siehe OSTWALD, *Grundlinien der anorg. Chemie*, S. 252.

⁴ Eigene Beobachtung.

Eine Oxydbildung auf diesem Wege kann ausbleiben, wenn das Oxyd ausgesprochen amphoteren Charakter besitzt und die Alkalität der Lösung beträchtlich ist; denn dann können selbst nach Zerstörung des Komplexbildners die einfachen Metallionen in genügender Konzentration nicht auftreten, weil sie etwa nach $M' + 2OH' = MO' + H_2O$ weggefangen werden. So ist es z. B. nicht wahrscheinlich, daß aus stark alkalischen Zinkkomplexen anodisch ein Oxyd erhalten wird.

Das Bildungspotential derartig entstehender Oxyde ergibt sich wie folgt.

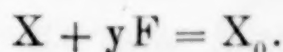
Es liege ein komplexes Ion MX' vor, welches nach



dissoziiert; dann gilt

$$K(MX') = \frac{c_{M'} \cdot c_X}{c_{MX'}}$$

X werde an der Anode oxydiert nach



Das elektrolytische Potential dieses Vorganges (also das Potential, welches eine Lösung zeigt, in der $c_X = c_{X_0}$ ist) sei $A(X_0 - X)$. Damit das Oxyd MOH an der Anode auftreten kann, muß hier eine Konzentration von M' herrschen:

$$c_{M'} = \frac{K(MOH)}{a_{OH'}}$$

wenn $a_{OH'}$ wieder die OH' -Konzentration der Lösung, $K(MOH)$ das Löslichkeitsprodukt von MOH ist.

Geht man von einer X_0 -freien Lösung von MX' aus mit den Konzentrationen $MX' = b_{MX'}$ und $X = d_X$, so wird bei Polarisierung jedem Potential ein bestimmtes Verhältnis $\frac{c_{X_0}}{d_X - c_{X_0}}$ an der Anode entsprechen. Oxyd wird dann fallen, wenn $d_X - c_{X_0}$ so klein wird, daß es eine Konzentration von $M' = \frac{K(MOH)}{a_{OH'}}$ zuläßt.

Aus

$$c_{M'} = \frac{K(MOH)}{a_{OH'}} \text{ und } c_{M'} = \frac{K(MX') \cdot b_{MX'}}{d_X - c_{X_0}} \text{ folgt}$$

$$c_{X_0} = d_X - \frac{K(MX')}{K(MOH)} \cdot b_{MX'} \cdot a_{OH'}.$$

Für das Bildungspotential ergibt sich:

$$P(\text{MOH}) = A(X_0 - X) + \frac{0.058}{y} \log \frac{c_{X_0}}{d_X - c_{X_0}}.$$

Setzt man den gefundenen Wert für c_{X_0} hier ein, so findet man

$$P(\text{MOH}) = A(X_0 - X) + \frac{0.058}{y} \log \left[\frac{K(\text{MOH})}{K(\text{MX})} \cdot \frac{d_X}{b_{\text{MX}} \cdot a_{\text{OH}}} - 1 \right].$$

Für b_{MX} ist hier strenggenommen die Konzentration von MX dicht an der Anode zu setzen; diese ist jedoch nur um den kleinen Betrag $\frac{K(\text{MOH})}{a_{\text{OH}}}$ von derjenigen der Lösung unterschieden.

Wenn man von einer klaren Lösung von MX ausgeht, so muß sein $\frac{K(\text{MOH})}{K(\text{MX})} \geq \frac{b_{\text{MX}} \cdot a_{\text{OH}}}{d_X}$.

Besteht Gleichheit, dann wird das Glied hinter dem Logarithmus Null und

$$P(\text{MOH}) = A(X_0 - X) - \infty,$$

d. h. es genügt bei Reversibilität des Vorganges $X + yF = X_0$ die kleinste E.M.K. zur Erzeugung des Oxyds, weil eben dann sofort $c_{\text{M}} > \frac{K(\text{MOH})}{a_{\text{OH}}}$ wird. Eine solche Reversibilität ist indes selten gegeben.

Bei steigendem Verhältnis $\frac{K(\text{MOH}) \cdot d_X}{K(\text{MX}) \cdot b_{\text{MX}} \cdot a_{\text{OH}}}$ wird die Oxydbildung mehr und mehr erschwert; in welcher Weise das von den maßgeblichen Konstanten und den Konzentrationsverhältnissen der Lösung abhängt, ist aus der Gleichung für das Bildungspotential ersichtlich.

Letzteres wird natürlich vor allen Dingen durch $A(X_0 - X)$ bestimmt. Ist dieser Wert sehr groß, d. h. ist der Komplexbildner X schwer oxydabel, dann wird unter Umständen, noch ehe $P(\text{MOH})$ bei anodischer Polarisation erreicht ist, Sauerstoffentwicklung einsetzen. Je größer andererseits $P(\text{MOH})$ gegenüber $A(X_0 - X)$ ist, eine um so beträchtlichere Oxydation von X ist zur Oxydbildung nötig; ja, es kann der Fall eintreten, daß die Oxydation sich vollzieht, ohne daß Oxydbildung beobachtet wird.

Zu bemerken ist noch, daß der Einfachheit halber angenommen

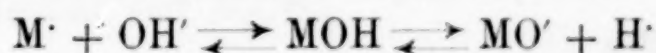
wurde, daß der Vorgang $X + yF \rightleftharpoons X_0$ ohne Erzeugung von Wasserstoffionen verläuft. In den meisten Fällen trifft dies nicht zu, (z. B. $2NH_3 + 4H_2O + 10F \rightleftharpoons 2NO_2' + 14H'$). Die Berücksichtigung dieses Punktes kompliziert die Gleichung für das Bildungspotential sehr.

Noch verwickelter werden die Verhältnisse, wenn das Metall noch ein höherwertiges komplexes Ion, z. B. MX'' , bilden kann; dann ist für das Bildungspotential des Oxyds $M(OH)_2$ sowohl das elektrolytische Potential des Vorganges $X + yF \rightleftharpoons X_0$, als auch des Vorganges $MX' + F \rightleftharpoons MX''$ bestimmend. Insofern dann in diesem Falle bei der Oxydbildung von $M(OH)_2$ eine Wertigkeitsänderung des Metalles auftritt, gehört er auch in die Abteilung A., b.

Die im ersten Teil dieser Mitteilung erwähnten Bildungsweisen der Oxyde des zweiwertigen Kupfers und Silbers, des dreiwertigen Nickels und Kobalts aus den alkalischen Komplexsalzlösungen, des einwertigen Kupfers und Silbers und des zweiwertigen Nickels und Kobalts gehören hierher, ebenso die Bildung von Wismutperoxydhydrat aus alkalischen Wismuttartrat-¹ und -Citratlösungen,² von Bleisuperoxyd aus alkalischen Bleitartratlösungen.³

b) Die einfachen Ionen entstehen aus ihren komplexen Sauerstoffanionen durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration an der Anode.

Das Metall ist in diesem Falle befähigt, ein amphoterer Hydroxyd zu bilden, welches im einfachsten Falle nach



dissoziiert.

Ist das Metall als MO' in der Lösung, so muß nach dem Massenwirkungsgesetz durch genügende Erhöhung der H' -Konzentration MOH erzeugt werden und dieses schließlich ausfallen. An der unangreifbaren Anode dieser stromdurchflossenen Lösung tritt nun, wenn OH' -Ionen zu gasförmigem Sauerstoff entladen werden, eine solche Erhöhung der H' -Konzentration auf, wodurch die Möglichkeit für die Fällung von MOH hier gegeben ist.

Aus Aluminatlösungen fällt auf der Anode Tonerde s. S. 327, aus alkalischen Bleioxydlösungen Bleioxyd.⁴

¹ WERNICKE, *Pogg. Ann.* **141** (1870), 118.

² SMITH, *Electroanalysis*, 3. Ed., Philadelphia (1902), S. 78.

³ WERNICKE l. c. S. 109.

⁴ ELBS u. FORSELL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **8** (1902), 760.

Das Bildungspotential der auf diesem Wege entstehenden Oxyde ergibt sich wie folgt.

Es sei bei Gegenwart von festem MOH

$$\begin{aligned} K(\text{MO}') &= c_{\text{MO}'} \cdot c_{\text{H}'} \\ \text{ferner ist} \quad K(\text{H}_2\text{O}) &= c_{\text{H}'} \cdot c_{\text{OH}'} \end{aligned}$$

In einer Lösung, in der sich MOH vollständig zu MO' löst, muß sein $c_{\text{H}'} < \frac{K(\text{MO}')}{c_{\text{MO}'}}$, MOH fällt andererseits aus solcher Lösung, wenn das umgekehrte der Fall ist. Für eine klare MO'-Lösung gilt also die Bezeichnung

$$K(\text{H}_2\text{O}) c_{\text{MO}'} < K(\text{MO}') \cdot c_{\text{OH}'}.$$

Ist P(D) das elektrolytische Potential des Sauerstoffs von einem Druck, mit dem er sich an der Anode entwickelt (also bei normaler Konzentration der OH'-Ionen), ohne Stromfluß, so ist sein Potential bei einer anderen OH'-Konzentration $a_{\text{OH}'}$ ohne Stromfluß

$$P(\text{O}) = P(\text{D}) - 0.058 \log a_{\text{OH}'}.$$

Bei Stromfluß ändert sich mit steigendem Potential die OH'-Konzentration durch deren Entladung an der Anode, die Lösung wird hier saurer. Der Zusammenhang zwischen dieser OH'-Konzentration $b_{\text{OH}'}$ und dem jeweiligen Anodenpotential π ist durch den Ausdruck gegeben:

$$\pi = P(\text{D}) - 0.058 \log b_{\text{OH}'} = P(\text{D}) + 0.058 \log \frac{d_{\text{H}'}}{K(\text{H}_2\text{O})},$$

wenn $d_{\text{H}'}$ die H'-Konzentration dicht an der Anode vorstellt.

Hat bei Polarisation $d_{\text{H}'}$ einen Wert $= \frac{K(\text{MO}')}{m_{\text{MO}'}}$ erreicht ($m_{\text{MO}'}$ = MO'-Konzentration der Lösung), dann fällt das Hydrat. Der hierzu gehörige Wert von π ist also dessen Bildungspotential.

$$P(\text{MOH}) = P(\text{D}) + 0.058 \log \frac{K(\text{MO}')}{K(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{MO}'}}$$

davon P(O) abgezogen

$$\begin{aligned} P(\text{O}) &= P(\text{D}) - 0.058 \log a_{\text{OH}'} \\ \text{gibt } P(\text{MOH}) &= P(\text{O}) + 0.058 \log \frac{K(\text{MO}') \cdot a_{\text{OH}'}}{K(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{MO}'}} \end{aligned}$$

Für die Konzentration von MO' ist in dieser Gleichung streng genommen diejenige dicht an der Anode einzusetzen; diese ist indessen in alkalischen Lösungen, um die es sich ja hier meist handelt, von der der Lösung nicht sehr verschieden, da eine prozentual groÙe Erhöhung der H' -Konzentration nur eine prozentual verschwindende Verminderung von $c_{MO'}$ bewirkt (wenn die Konzentration des letzteren nicht zu klein genommen wird).

Da wie oben bemerkt,

$$K(MO') \cdot a_{OH'} > K(H_2O) \cdot m_{MO'}$$

ist, so folgt, daÙ das Glied $0.058 \log$ usw. positiv ist, d. h. das Bildungspotential der so entstehenden Oxyde ist stets anodischer als $P(O)$, sie können nur unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung sich bilden.

Ein besonderer Fall, der dann auch zur Gruppe A., b) gerechnet werden kann, ist der, daÙ aus der Lösung von MO' noch ein höherwertiges Hydrat (oder Oxyd), etwa $M(OH)_2$ entstehen kann.

Ein derartiger Fall liegt vor bei der Elektrolyse alkalischer Bleioxydlösungen, wo neben Bleioxyd auch Superoxyd an der Anode gebildet wird. Auch aus stark alkalischen Lösungen von Kupferoxyd kann an der Anode Kupferoxyd und -Superoxyd erhalten werden.

Ist in einer solchen Lösung die Konzentration von $OH' = a_{OH'}$, die von $MO' = m_{MO'}$ und die der einfachen M' -Ionen $= b_{M'}$, so ist das Bildungspotential von $M(OH)_2$

$$P[M(OH)_2] = A(M'' - M') + 0.058 \log \frac{K[M(OH)_2]}{b_{M'} \cdot a_{OH'}^2 - K[M(OH)_2]}$$

oder wenn $\frac{b_{M'} \cdot a_{OH'}^2}{m_{MO'}} = K'(MO')$ die Gleichgewichtskonstante des Vorgangs



und infolgedessen $b_{M'} \cdot a_{OH'}^2 = K(MO') m_{MO'}$ gesetzt wird:

$$P[M(OH)_2] = A(M'' - M') - 0.058 \log \left[\frac{K'(MO') \cdot m_{MO'}}{K[M(OH)_2]} - 1 \right].$$

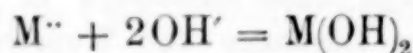
Setzt man hierunter das Bildungspotential für MOH

$$P(MOH) = P(O) - 0.058 \log \frac{K(H_2O) m_{MO'}}{K(MO') \cdot a_{OH'}},$$

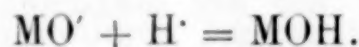
so sieht man zunächst, daß nur $P(\text{MOH})$ von der Hydroxylionenkonzentration der Lösung bestimmt wird.

Ist $P(\text{MOH}) > P[\text{M}(\text{OH})_2]$ und $P[\text{M}(\text{OH})_2] < P(\text{O})$, dann wird sich vor eintretender Sauerstoffentwicklung das höhere Oxyd bilden. Wird nun das Anodenpotential über $P[\text{M}(\text{OH})_2]$ gesteigert, so wird mit der unter OH' -Verbrauch sich abspielenden Bildung von $\text{M}(\text{OH})_2$ auch die Konzentration von OH' an der Anode sinken und es ist denkbar, daß in diesem Falle die Bildung von MOH auch ohne Sauerstoffentwicklung einsetzt, wenn die H' -Konzentration der Lösung nur um ein geringes kleiner war als $\frac{K(\text{MO}')}{m_{\text{MO}'}}$.

Jedenfalls werden, sei es nun mit oder ohne Sauerstoffentwicklung, nach Überschreitung von $P[\text{M}(\text{OH})_2]$ und von $P(\text{MOH})$ beide Oxyde fallen. Es ist dann zu erwarten, daß mit steigender Stromdichte das Verhältnis der entstehenden Oxyde sich zugunsten des niederen Oxyds verschiebt, indem dessen Bildungsumfang mit der durch die vermehrte Entstehung des höheren Oxyds sich steigernden H' -Konzentration wachsen muß. Während das höhere Oxyd unter OH' -Verbrauch nach



entsteht, bildet sich das niedere unter OH' -Erzeugung resp. H' -Vernichtung nach



Von diesem Gesichtspunkt aus lassen sich vermutlich die Ergebnisse von ELBS und FORSELL¹ über die Bildung von Bleioxyd und Bleisuperoxyd aus alkalischen Bleioxydlösungen deuten.

Für die an diesen Oxyden zu erreichende Stromausbeute läßt sich folgendes voraussagen. Wie an der Kathode einer stromdurchflossenen Alkalisalzlösung gleichzeitig ein Äquivalent Wasserstoff und ein Äquivalent Alkali für ein Farad entsteht, so kann hier an der Anode im extremen Falle für 1 Äquivalent Sauerstoff, sei es, daß dieser als Gas oder als Bleisuperoxyd gebunden auftritt, gleichzeitig 1 Äquivalent Bleioxyd gebildet werden.

Die Stromausbeute an oxydierten Stoffen darf sich also nur auf das Superoxyd und den gasförmigen Sauerstoff beziehen. Bezieht man sie auch auf das Bleioxyd, dann wird man natürlich Ausbeuten von über 100 % erhalten, da letzteres nicht durch Oxydation entstanden, sondern ein sekundäres Produkt ist.

¹ ELBS und FORSELL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902), 760.

III. Über die Passivität von Kobalt, Nickel und Eisen bei anodischer Polarisation in alkalischen Lösungen.

Bekanntlich nehmen manche unedlen Metalle unter gewissen Bedingungen das Verhalten edler an. Über die Ursache dieser als Passivität bezeichneten Erscheinung sind die Meinungen geteilt. Ist man sich wohl allgemein darüber einig, daß unter den passivierenden Einflüssen das Metall Veränderungen erfährt, welche sich nur auf die Oberfläche erstrecken, so ist doch die Frage nach der Natur dieser „Deckschicht“ eine strittige.

Die einen nehmen an, daß die Deckschicht aus einer edleren Modifikation des Metalls besteht oder daß die Passivität durch Okklusion von Gas resp. durch Gashäute hervorgerufen wird, andere wieder wollen die Deckschicht als durch ein Oxyd des betr. Metalles gebildet ansehen.

Die Passivität tritt einerseits bei einer größeren Zahl von Metallen auf, als man früher glaubte, andererseits sind die passivierenden Einflüsse sehr mannigfach. Wir wollen uns hier nur mit der Passivität der drei Metalle Kobalt, Nickel und Eisen beschäftigen, welche sie bei anodischer Polarisation in Alkalilauge zeigen, indem hierbei schon geringe Ströme an ihnen wie am Platin eine Sauerstoffentwicklung hervorrufen.

Es sollen einige Beobachtungen und Betrachtungen mitgeteilt werden, welche es wahrscheinlich machen, daß diese Passivitätsercheinung mit einer Oxydbildung im engsten Zusammenhange steht. Es muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß unter den erwähnten Umständen die genannten Metalle sämtlich nicht völlig unangreifbar sind. Man kann bei länger andauernder anodischer Polarisation bis zur Sauerstoffentwicklung bei konstanter Stromdichte (resp. nahezu konstantem Anodenpotential) leicht beobachten, daß sie sich deutlich sichtbar mit ihren Oxyden überziehen, wie das zum Teil schon bekannt ist.¹

Das Bildungspotential der Oxyde ist mithin von allem Anfang an überschritten und da man nicht annehmen kann, daß unter den vollständig gleich bleibenden Bedingungen plötzlich durch irgend einen Umstand Oxyd in sichtbarer Menge gebildet wird, so ist man zu dem Schlusse gezwungen, daß das Oxyd schon bei einer auch

¹ F. FOERSTER und PIGUET, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 716—717 und eigene Beobachtung.

noch so kurzen Polarisation sich bildet und bei andauernder Elektrolyse von unsichtbaren zu sichtbaren Mengen anwächst.

Beim Kobalt findet diese Annahme noch ihre besondere Stütze darin, daß in der anodischen Stromspannungskurve der Natronlauge, wenn sie an diesem Metall als Anode aufgenommen wird, unterhalb des Sauerstoffentwicklungspotentials eine Unstetigkeit auftritt, die wohl keinem andern Vorgang, als der Oxydbildung zugeschrieben werden kann.¹ Diesen, wie uns scheint, zur Annahme einer Oxydbildung zwingenden Schlüssen stehen auf den ersten Blick die Angaben entgegen, daß auch mit den feinsten optischen Hilfsmitteln ein Unterschied zwischen aktivem und passivem Eisen nicht zu beobachten sei. W. J. MÜLLER und KÖNIGSBERGER haben eine optische Methode² ausgearbeitet, die ihnen nach ihren neuesten Angaben³ erlaubt, Schichten von weniger als molekularer Dicke infolge der Änderung des Reflexionsvermögens zu erkennen. Da sie nun bei der Untersuchung von Eisen vor und nach anodischer Polarisation in NaOH keinen Unterschied wahrnehmen konnten⁴, schloßen sie, daß eine Oxydhaut überhaupt nicht vorhanden sein kann.⁵ Da sie aber über eventuelle Unterschiede im elektromotorischen Verhalten des Eisens vor und nach der anodischen Polarisation, die für den Unterschied des aktiven und passiven Zustandes charakteristisch gewesen wären, keine Angaben machen, ist, worauf schon HABER⁶ hindeutete, durchaus nicht bewiesen, daß das nicht polarisierte Eisen nicht ebenfalls schon passiv war; ja es ist dies sogar wahrscheinlich, denn das Reflexionsvermögen wurde durch kathodische Polarisation verbessert. Von W. J. MÜLLER wird dies allerdings auf die Bildung einer Eisennatriumlegierung zurückgeführt; aber selbst wenn dies zutreffen sollte, ist doch der Beweis, daß der Unterschied zwischen aktiven und passiven Eisen nicht durch eine Oxydhaut bedingt sei, nicht als erbracht anzusehen. Es ist ja nicht undenkbar, daß Eisen über eine meßbare Zeit überhaupt nur dann oxydfrei, also aktiv bleiben kann, wenn es durch ein noch unedleres Metall, wie z. B. das Natrium vor Oxydation geschützt wird.⁷

¹ COEHN und OSAKA, *Z. anorg. Chem.* **34**, 90.

² *Phys. Zeitschr.* **5** (1904), 413 u. 797.

³ *Phys. Zeitschr.* **6** (1905), 847.

⁴ *Phys. Zeitschr.* **5** (1904), 414.

⁵ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11** (1905), 824.

⁶ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **12** (1906), 64.

⁷ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11** (1905), 950 spricht W. J. MÜLLER selbst davon, daß das durch kathodische Polarisation erhaltene Eisen bzw. Eisennatrium durch die Einwirkung von Lösung + O₂ im Oxydhydrat überführt werde.

Läfst sich also kein bindender Beweis gegen die Bildung von Oxyd bei der anodischen Polarisation unserer Metalle in Natronlauge vorbringen, so ist es doch noch eine andere Frage, ob ein solches Oxyd, wie es beim Blei allgemein angenommen wird, die Ursache der Passivität ist. Es läfst sich denken, daß die Oxydbildung nur ein nebensächlicher Vorgang ist und daß irgend eine andere Veränderung des Grundmetalls seine Passivität bedinge.

Ein solcher Einwand läfst sich nicht a priori abweisen, weil man eben in diesem Falle stets bei der anodischen Polarisation Oxyd und Metall nebeneinander hat.

Dieser Schwierigkeit entgeht man aber, wenn man ein edles unangreifbares Metall z. B. Platin mit den Oxyden der in Rede stehenden unedlen, passivierbaren Metalle überzieht. Erhält das Platin durch solchen Oxydbelag gänzlich andere Eigenschaften und zwar solche, welche jene unedlen Metalle im passiven Zustand im Gegensatz zum reinen Platin zeigen, so muß man schliessen, daß auch die passivierbaren Metalle diese Eigenschaften durch einen Oxydüberzug erhalten. Denn bei dem mit den Oxyden überzogenen Platin kann für diese veränderten Eigenschaften unter keinen Umständen etwas anderes verantwortlich gemacht werden, als das Oxyd, insonderheit nicht das Metall des Oxyds, da dieses gar nicht gegenwärtig ist.

Von dieser Überlegung ausgehend, wurden die in den ersten Teilen dieser Mitteilung beschriebenen Methoden zur Herstellung von Oxydüberzügen auf Platin benutzt und diese „Oxydanoden“ einer Untersuchung in oben angedeutetem Sinne unterzogen.

Als Eigenschaft, in welcher sich die passivierbaren Metalle wesentlich vom Platin unterscheiden, zogen wir die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher bei anodischer Polarisation in Natronlauge die Sauerstoffentwicklung stattfindet, heran. Diese erfolgt nach den Untersuchungen von COEHN und OSAKA an Elektroden aus verschiedenem Material bei sehr verschiedenen Potentialen.

Für die hier interessierenden Metalle geben sie folgende Werte für den Beginn der sichtbaren Sauerstoffentwicklung¹

Platin, blank	1.67 Volt
Kobalt	1.36 „
Nickel, blank	1.35 „
„ schwammig	1.28 „
Eisen	1.47 „

¹ COEHN und OSAKA, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 86 [gemessen gegen Wasserstoff von Atmosphärendruck in derselben Lauge].

Es ist also, wie man sich ausdrückt, an den drei Metallen Kobalt, Nickel und Eisen die anodische Überspannung wesentlich geringer, als am Platin. Für uns galt es nun zu erweisen, daß die Überspannung des Platins durch Überziehen mit den Oxyden der drei Metalle herabgedrückt wird.

Wir bestimmten dazu nicht an den drei Metallen einerseits, an den mit den entsprechenden Oxyden überzogenen Platinelektroden andererseits das Potential, bei dem mit steigender anodischer Polarisierung die Sauerstoffentwicklung eben sichtbar wird, sondern die Potentiale, welche bei einer in allen Fällen gleichen und während eines jeden Versuches konstant gehaltenen anodischen Stromdichte herrschen. Wie FOERSTER und PIGUET (l. c.) feststellten und wie unsere unten folgenden Versuche bestätigen, tritt dabei der Unterschied in der Überspannung der verschiedenen Metalle noch deutlicher in Erscheinung.

Daß die Sauerstoffentwicklung am Kobaltoxyd leichter erfolgt, wurde schon früher von FOERSTER und E. MÜLLER¹ in einem anderen Zusammenhang beobachtet und etwa zur gleichen Zeit haben COEHN und GLÄSER² dasselbe bei Kobalt- und Nickeloxyd festgestellt. Für diese Oxyde handelte es sich daher nur darum, den Grad der durch sie bewirkten Herabminderung der Überspannung des Platins festzustellen. Für das Eisenoxyd lagen dagegen bisher keinerlei Messungen in dieser Richtung vor.

Zu unseren Versuchen benutzten wir einen parallelepipedischen Glastrog, der mit 100 ccm reiner 2 n.-Natronlauge gefüllt war. In diese wurde eine Tonzelle, mit derselben Lauge gefüllt, gesetzt, in welcher die Platinkathode hing. Die Anode, ein Platinblech von 3.3 qcm Oberfläche, war an einer Schmalseite des Troges angelegt. Sie wurde je nachdem mit den betreffenden Metallen oder Oxyden elektrolytisch überzogen und auf der, der Kathode abgewandten Seite mit Zaponlack isoliert. Nur in dem Falle, wo das Verhalten des metallischen Eisens untersucht werden sollte, gelangte eine aus Eisenblech gefertigte Elektrode derselben Größe zur Verwendung; sie war durch sorgfältiges Abschleifen von jeder sichtbaren Oxydschicht befreit worden.

Durch die Zelle wurde ein stets konstant gehaltener Strom von 0.10 Amp. gesandt, so daß die Stromdichte 0.03 Amp./qcm

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 206.

² COEHN und GLÄSER, *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 11.

betrug. Auf die Vorderseite der Anode drückte, wie in unseren früheren Versuchen, der horizontale, zu einer Kapillare ausgezogene Teil eines knieförmig gebogenen weiten Glasrohrs, in dessen vertikalen Teil ein mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllter elektrolytischer Heber tauchte, der die Verbindung zur Dezinormalelektrode herstellte. Beide Heberrohren waren, um Diffusion auszuschließen, sorgfältig mit Filtrierpapier verstopft. Stets wurde der Elektrolyt durch einen Rührer vor Konzentrationsänderungen bewahrt.

Während der Elektrolyse, die bei Zimmertemperatur durchgeführt wurde, wurden in bestimmten Zeitintervallen die Potentialdifferenzen der arbeitenden Anode gegen die Normalelektrode nach der POGGENDORFSchen Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument gemessen.

In den nachstehenden Tabellen bezeichnet t die Zeit nach Einschalten des Stromes in Minuten, π die Potentialdifferenz: Anode-Dezinormalelektrode (Hg/HgCl , $1/10$ n. KCl). π hat wieder das Vorzeichen der Elektrode.

Versuch 1. Platin.

Als Elektrode diente ein oberflächlich rauh gemachtes Platinblech, wie es später zum Überziehen mit den Oxyden zwecks besseren Haftens derselben verwendet wurde.

t	π	t	π
1	0.924	25	1.308
3	1.020	30	1.324
4	1.057	40	1.343
5	1.082	50	1.355
6	1.130	60	1.368
8	1.166	70	1.375
10	1.209	80	1.380
15	1.252	90	1.385
20	1.287	240	1.416

Versuch 2. Kobalt.

Das Platin wurde in einer Kobalto-Ammoniumsulfatlösung elektrolytisch mit metallischem Kobalt glatt überzogen, dann als Anode in 2 n. NaOH benutzt.

t	π	t	π
strömlos 0	-0.990	10	0.550
1	+0.519	20	0.556
2	0.525	40	0.566
3	0.528	60	0.570
5	0.538	180	0.580

Nach Unterbrechung stromlos:

t	π
2	0.30
5	0.25
10	0.18
20	0.008
30	-0.05

Versuch 3. Kobaltoxyd.

Das Platin wurde mit Kobaltoxyd nach SKIRROW¹ durch anodische Polarisierung in mit Flusssäure versetzter Kobaltsulfatlösung überzogen, dann nach gutem Auswaschen in 2 n. NaOH anodisch polarisiert.

t	π	t	π
2	0.448	30	0.446
3	0.448	40	0.448
5	0.447	70	0.452
10	0.447	240	0.472
20	0.444	510	0.477

Es zeigt sich, wie aus den schon erwähnten Beobachtungen anderer zu erwarten war, daß das Potential der sauerstoffentwickelnden Kobalt- und Kobaltoxydanode weit weniger anodisch ist, als das am Platin; doch sieht man, daß die Überspannung des Platins durch Kobaltoxyd um ein beträchtliches unter die des metallischen Kobalts herabgedrückt wird.

Wir vermuteten, daß dies in der Verschiedenheit der Oberfläche des Kobalts und der Kobaltoxydanode begründet sei, und haben daher die mit glattem Kobalt überzogene Platinelektrode zur Erzeugung eines sehr fein verteilten, schwammigen Kobaltüberzuges weiterhin bei sehr hoher Stromdichte in saurer Kobaltsulfatlösung kathodisch polarisiert. Dabei resultierte ein feinpulveriger, grauer Überzug. Bei der anodischen Polarisierung der so hergestellten Elektrode in 2 n. NaOH erhielten wir die nachstehend angeführten Werte.

Versuch 4. Schwammiges Kobalt.

t	π	t	π
stromlos 0	-1.04	50	0.475
4	+0.449	70	0.476
5	0.459	100	0.476
10	0.465	120	0.476
20	0.466	140	0.476
30	0.469	250	0.476

¹ SKIRROW, *Z. anorg. Chem.* **33** (1902), 29.

Das Potential der Sauerstoff entwickelnden Anode ist also genau dasselbe am fein verteilten Kobalt und am Kobaltoxyd. Man kann daher nicht anders schliessen, als dafs das anodische Verhalten des metallischen Kobalts durch eine Oxydschicht bestimmt wird. Dies wird noch zur Gewifsheit, wenn man sieht, dafs die graue Farbe des Metalles nach und nach in die schwarze des Oxyds übergeht.

Versuch 5. Nickel.

Das Platin wurde in Nickelammoniumsulfatlösung elektrolysiert mit glattem Nickel überzogen und dann anodisch in 2 n. NaOH polarisiert.

		Elektrode neuerdings vernickelt	
t	π	t	π
stromlos 0	-0.40	stromlos 0	-0.540
1	+0.793	1	+0.809
2	0.829	2	0.831
3	0.845	3	0.849
5	0.859	5	0.861
7	0.870	10	0.875
10	0.876	20	0.886
		30	0.894
		40	0.896
		50	0.900
		60	0.900

Versuch 6. Nickeloxyd.

Das Platin wurde in ammoniakisch ätzalkalischer Niccelosalz-lösung¹ mit Nickeloxyd überzogen und nach guter Spülung in 2 n. NaOH anodisch polarisiert.

t	π	t	π
1	0.501	30	0.526
2	0.505	40	0.527
3	0.510	50	0.530
5	0.515	60	0.534
10	0.522	19 Stdn.	0.540
20	0.524		

Auch hier drückt der Überzug mit Nickeloxyd die Überspannung des Platins ganz beträchtlich herab, und zwar wie aus einem

¹ S. Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 924, Vers. 30.

Vergleich mit Versuch 5 zu ersehen ist, noch weit unter die Werte, welche am glatten Nickel beobachtet werden. Die Vermutung, daß auch hier, wie beim Kobalt, der Unterschied im Verhalten vom Metall und seinem Oxyd auf die Verschiedenheit in der Oberfläche zurückzuführen sei, führte dazu, die Oberfläche des Nickels durch kathodische Polarisierung mit sehr hoher Stromdichte in Nickelammoniumsulfatlösung pulvrig zu gestalten; wir erreichten aber nur eine gröbkörnige Ausscheidung, die dem schwammigen Kobalt-niederschlag an Feinheit weit nachstand. Es ist daher erklärlich, daß das Potential bei anodischer Polarisierung in 2 n. NaOH auch an diesem Material immer noch etwas höher lag, als an der mit Nickeloxyd überzogenen Platinelektrode.

Versuch 7. Schwammiges Nickel.

stromlos t	π	t	π
0	-0.700	20	0.714
1	+0.605	30	0.732
2	0.627	50	0.748
3	0.643	60	0.748
5	0.663	120	0.760
10	0.688	17 Std.	0.780

Durch mehrfach wiederholte elektrolytische Oxydation und Reduktion hätte vielleicht ein feiner verteiltes Nickel erzeugt werden können. Da aber ein Oxydgehalt des so bereiteten Nickels nicht ganz sicher ausgeschlossen gewesen wäre, begnügten wir uns mit der Feststellung, daß das Potential Sauerstoff entwickelnder Nickelanoden um so weniger anodisch ist, je feiner verteilt deren Oberfläche ist, was ja auch bereits aus den Bestimmungen von COEHN und OSAKA hervorgeht.

Versuch 8. Eisen.

Ein gut gereinigtes Eisenblech von den Dimensionen des bei den früheren Versuchen verwendeten Platinbleches zeigte bei anodischer Polarisierung in 2 n. NaOH folgendes Verhalten:

t	π	t	π
$\frac{1}{2}$	0.538	15	0.564
2	0.542	30	0.574
3	0.548	60	0.577
4	0.550	120	0.587
10	0.554	360	0.593

Wiederholung mit anderen Eisenblechen ergab im wesentlichen dasselbe Resultat.

Versuch 9. Eisenoxyd.

Wie schon oben mitgeteilt, gelingt es, Platin durch anodische Polarisation in stark alkalischer Ferritartratlösung mit einem Eisenoxydüberzug zu versehen; dieser Überzug ist aber nur dann einigermaßen sichtbar, wenn das Platin sehr lange polarisiert wird. Die folgenden Versuche zeigen aber, daß trotzdem eine Platinelektrode bereits durch kurze anodische Polarisation in Ferritartratlösungen ihre Überspannung auf einen Wert erniedrigt, der nahe demjenigen liegt, welchen das passive Eisen aufweist, ohne daß mit unbewaffnetem Auge auch die mindeste Veränderung wahrzunehmen wäre. Aus den nächsten Daten folgt zunächst, daß eine in alkalischer Natriumtartratlösung polarisierte Platinanode durch Zusatz eines Ferrisalzes zum Elektrolyten einen sehr beträchtlichen Potentialsturz erfährt, ganz analog, wie man dies auch beim Zusatz von Nickel- und Kobaltsalzen beobachten kann, und wie wir es bei der anodischen Entstehung von Kupfer- bez. Nickeloxyd aus alkalisch ammoniakalischer Kupfer- bez. Nickelsalzlösung beschrieben haben.¹

Ein Platinblech von der stets verwandten Gröfse (3.3 qcm) wurde mit Seesand aufgerauht und zuerst in reiner 2 n. NaOH mit der auch früher benutzten konstanten Stromdichte 0.03 Amp./qcm anodisch polarisiert.

t	π	t	π
3	0.734	30	0.822
5	0.740	40	0.888
15	0.763	50	1.008

Es wurde nun, ohne den Strom zu unterbrechen und ohne daß dadurch der Alkalititer geändert wurde, ein Zusatz von weinsaurem Natrium gemacht, so daß der Elektrolyt 0.1 molar an diesem war. Der in reiner Natronlauge erfolgende langsame Potentialanstieg des Platins wird dadurch nicht gestört.

t	π	t	π
1	1.050	8	1.124
2	1.070	16	1.130
3	1.090	20	1.160

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905), 923

Nun wurden 40 ccm einer Lösung zugesetzt (wieder ohne den Strom auszuschalten), die durch Mischen von 20 ccm 4 n. NaOH und 20 ccm m/10 Ferritartratlösung erhalten wurde. Die Stromstärke wurde peinlichst konstant gehalten.

t	π	t	π
$\frac{1}{2}$	1.04	15	0.600
1	1.01	20	0.565
2	0.972	40	0.520
4	0.900	120	0.493
7	0.740	180	0.473
10	0.678	200	0.470

Wir sehen also, wie auf Zusatz von Ferritartrat das Potential sofort ganz beträchtlich fällt, während Weinsäureion allein keine Depolarisation hervorruft.

Nunmehr wurde die Platinanode, ohne den Strom zu unterbrechen, herausgenommen und schnell und reichlich mit Wasser abgespült. An der feuchten Elektrode war absolut keine Veränderung wahrzunehmen. Als sie nun, bei vorher geschlossenem Stromkreis, als Anode in reine 2 n. NaOH eingetaucht und mit der Stromdichte 0.03 Amp./qcm polarisiert wurde, wurden folgende Anodenpotentiale gemessen:

t	π	t	π
$\frac{1}{2}$	0.520	10	0.598
1	0.530	15	0.619
2	0.538	20	0.640
4	0.570	35	0.720
5	0.573	40	0.770
7	0.593	125	1.210

Wenn man hiermit die Zahlen vergleicht, welche das reine Platin zeigte, so ist wohl dessen verschiedenartiges Verhalten nach der anodischen Polarisation in Ferritartratlösung in die Augen springend. Man sieht ohne weiteres, daß die Anode in ihrem Verhalten sich dem passiven Eisen auffällig nähert.

Der Ansicht, daß das in Ferritartrat polarisierte Platin sein verändertes Verhalten einer Eisenoxydschicht verdankt, könnte man bei dem eben beschriebenen Versuch entgegenhalten, daß die Schicht nicht zu sehen war. Wir haben deshalb das Platinblech durch Polarisation in einer sehr stark (7 n.) alkalischen, sehr konzentrierten (8 %) Ferritartratlösung, die einen minimalen (0.1 n.) Zusatz von Weinsäure erhielt,

mit einer dünnen Schicht von Eisenoxyd überzogen, die als ein rost-roter Hauch deutlich zu sehen war. Auch diese Elektrode zeigte, nachdem sie gut mit Wasser abgespült worden war und noch eine Stunde in einem Gefäß mit destilliertem Wasser gehangen hatte, bei der anodischen Polarisation in reiner 2 n. NaOH ein von reinem Platin total verschiedenes Verhalten, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Versuch 10.

t	π	t	π
1	0.553	50	0.595
3	0.573	60	0.600
6	0.575	70	0.602
10	0.575	80	0.604
15	0.580	110	0.614
20	0.587	145	0.636
30	0.589	16 Stdn.	1.31
40	0.591		

Diese Versuche haben wir in großer Zahl wiederholt. Immer, wenn das Platin in einer Eisensalzlösung anodisch polarisiert wurde unter Bedingungen, bei denen eine Oxydbildung bei genügend langer Dauer beobachtet werden konnte, zeigte es bei darauffolgender anodischer Polarisation in reiner Natronlauge ein ganz verändertes, dem des Eisens nahekommendes Verhalten, ganz gleichgültig, ob man eine Veränderung der Platinoberfläche beobachten konnte oder nicht; nur zeigte sich in den einzelnen Fällen eine Verschiedenheit in der Dauer, über welche das Platin seinen veränderten Zustand beibehielt.

Gerade diese Tatsache stützt die Ansicht außerordentlich, daß das in NaOH anodisch polarisierte Eisen mit einer Oxydschicht überzogen ist. Denn auch das Eisen zeigt zu Beginn keinerlei sichtbare Veränderung, während nach längerer Zeit deutlich Oxyd beobachtet werden kann, obgleich sein Verhalten bezüglich der Sauerstoffentwicklung dabei durchaus dasselbe bleibt. Man kann jedenfalls, das lehren unsere Versuche, aus der Nichtsichtbarkeit des Oxyds nicht auf sein Nichtvorhandensein schließen.

Unsere Resultate lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß es möglich ist, Platin durch Überziehen mit den Oxyden des Kobalts, Nickels und Eisens derart zu verändern, daß es bei der anodischen Polarisation in Natronlauge ein analoges Verhalten zeigt, wie die

Metalle Kobalt, Nickel und Eisen unter den gleichen Bedingungen. Darin glauben wir eine Stütze für die Ansicht, daß die Passivität der drei Metalle, wenigstens für den Fall ihrer anodischen Polarisation in Laugen, auf einer Oxydschicht beruht, beigebracht zu haben. Diese Ansicht scheint uns auch sonst die nächstliegende zu sein. Legen wir uns einmal die Frage vor, was wir bezüglich des Verhaltens der in Rede stehenden Metalle bei anodischer Polarisation in Alkalilauge zu erwarten haben, wenn dieselben ihren Charakter als unedle Metalle beibehalten. Dann wird der Strom Metallionen in die Lösung treiben, die sofort OH' -Ionen vorfinden und mit diesen Hydroxyd bilden. Wenn dieses von der Anode herabfiele und immer neu gebildet würde, so würde man sich darüber vielleicht nicht wundern, und doch wäre gerade ein solches Verhalten nicht zu verstehen. Denn wir sehen in anderen Fällen, wo wir aus der Lösung heraus dicht an der Anode Metallionen bei Gegenwart reichlicher OH' -Ionen erzeugen — z. B. bei der Elektrolyse von alkalischen Komplexsalzlösungen — daß das gebildete Hydroxyd oder Oxyd derart dicht auf einer Platinanode lagert, daß es die spezifischen Eigenschaften des Grundmetalles vollständig verdeckt. Also muß auch in jenem Falle, wo die Ionen für das Oxyd aus dem Metall der Anode geliefert werden, das Oxyd das Grundmetall festhaltend überziehen, seine Eigenschaften verdecken, um so mehr, als hier die Oxydbildung in allernächster Nähe der Anode erfolgt.

Das Verhalten unserer Metalle bei anodischer Polarisation in Natronlauge ist also durchaus so, wie wir es zu erwarten haben. Denn wenn das Bildungspotential der betreffenden Oxyde, das bei der Schwerlöslichkeit der letzteren sehr früh liegt, überschritten ist, hat man es nicht mehr mit einer Metall-, sondern mit einer Oxydanode zu tun, an der nichts anderes als Sauerstoffentwicklung stattfinden kann.

Bezüglich des Zustandekommens von festhaftenden, das Grundmetall überziehenden Oxydschichten möchten wir hier nochmals auf unsere schon eingangs geäußerte Ansicht verweisen, daß jedenfalls die Elektroendosmose hierbei eine wichtige Rolle spielt.

Braunschweig, Elektrochem. Laboratorium der Herzogl. techn. Hochschule, 14. Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1906.

Die Mischkristalle von wasserfreiem Natrium-Sulfat, -Molybdat und -Wolframat.¹

Von

H. E. BOEKE.

Mit 15 Figuren im Text.

§ I. Einleitung und Versuchsanordnung.

A. Einleitung.

Mit dieser Arbeit wurde beabsichtigt, ein Beispiel eines ternären Systems, worin Mischkristalle auftreten, auszuarbeiten. Auf diesem Gebiete ist die theoretische Einsicht² dem Experiment weit vorausgeeilt. Als Komponenten wurden Salze genommen aus der Sulfatgruppe. Von den Alkalisalzen derselben sind nur die Sulfate, Molybdate und Wolframate unzersetzt schmelzbar, während die Seleniate, Chromate und Manganate sich beim Schmelzen zersetzen. Die Na-Salze wurden ferner gewählt, weil sie nach der Untersuchung von HÜTTNER und TAMMANN³ Umwandlungen in der festen Phase mit großer Wärmetönung zeigen, während beim K_2MO_4 und K_2WO_4 die Umwandlungswärme sehr gering ist.

B. Thermische Untersuchung.

Die Schmelzungen wurden mittels eines Gebläses ausgeführt. Die Substanz befand sich in einem Pt-Tiegel, bedeckt mit einem Pt-Deckel, welcher das Thermoelement durchliefs; am besten bewährte sich ein dickwandiger Tiegel (Gewicht 43 g) mit rundem

¹ Auszug aus der holländischen Dissertation des Verfassers, Amsterdam 1906.

² SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1905), 169—199; **51**, 547 bis 576; **52** (1905), 513—550.

³ *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 215—227.

Boden. Dieser war in einem Porzellantiegel in gebrannter Magnesia eingebettet. Durch Umgeben des Tiegels mit einem Tonmantel und Asbestschutz wurde die Zeitdauer der Kristallisation auf 200 bis 250 Sekunden gebracht. Zur Temperaturmessung diente ein ungeschützt in die Schmelze eingeführtes Thermoelement aus Pt-PtRh. Mittels der Schmelzpunkte von Sn, Sb und Au wurden die bis auf 1° bei verschiedenen Versuchen übereinstimmenden Schmelztemperaturen auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

Eine approximative Berechnung von Wärmequantitäten aus den Abkühlungskurven wurde nach der von TAMMANN angegebenen Methode vorgenommen.

Da das Thermoelement direkt ohne Schutz in die Schmelze tauchte, so näherte sich die Form der Abkühlungskurven sehr der idealen Gestalt, indem das Sinken der Temperatur gegen Ende der Kristallisation nur etwa 10° betrug.

Umrühren der Schmelze änderte die Gestalt der Abkühlungskurven nur sehr wenig und wurde vor allen Dingen deshalb unterlassen, weil beim Rühren das Thermoelement leicht verbogen wurde. Dadurch, daß nicht gerührt wurde, traten hin und wieder kleine lokale Unterkühlungen bis zu 3° auf.

Die von 10 zu 10 Sekunden beobachteten Temperaturen wurden graphisch dargestellt. Bei einer graphischen Darstellung ist die Frage von Wichtigkeit, wie man das Verhältnis der Längeneinheiten für die Variablen (z. B. Zeit und Temperatur) wählen muß, um einen Knick in der Kurve am deutlichsten zu sehen. Man kann hierbei nach BAKHUIS ROOZEBOOM¹ empirisch verfahren, indem man für verschiedene Werte jenes Verhältnisses einige Kurven zeichnet und so dasjenige Verhältnis ermittelt, für welches der Knick am deutlichsten ist. Die Berechnung zeigt, daß man den Knick möglichst deutlich bekommt, wenn die Gleichung

$$\frac{\text{Länge Zeiteinheit}}{\text{Länge Temperatureinheit}} = \sqrt{\left(\frac{dt}{dz}\right)_1 \cdot \left(\frac{dt}{dz}\right)_2}$$

erfüllt ist, d. h.: wird 1° durch 1 mm dargestellt, dann ist die Zeiteinheit (z. B. 10'') durch so viele Millimeter wiederzugeben, als das geometrische Mittel aus den Erhitzungs-(Abkühlungs)geschwindigkeiten vor und nach dem Knick beträgt.

Beispiel: Temperatureinheit 1°
Zeiteinheit 10''.

¹ Heterogene Gleichgewichte II, S. 174.

Länge der Temperatureinheit 1 mm = 1°.

Temperaturänderung vor dem Knick $\left(\frac{dt}{dz}\right)_1 = 2^\circ \text{ (pro } 10'')$

Temperaturänderung nach dem Knick $\left(\frac{dt}{dz}\right)_2 = 8^\circ \text{ (pro } 10'')$.

Durch Einsetzen dieser Werte in obige Formel ergibt sich

$$\frac{\text{Länge Zeiteinheit}}{\text{Länge Temperatureinheit}} = \sqrt{2.8} = 4.$$

Also ist 10'' durch 4 mm darzustellen, wenn 1° durch 1 mm wiedergegeben ist. —

Beweis: Damit $\alpha = \gamma - \beta$ (Fig. 1) einen maximalen Wert annimmt, muß

$$d\alpha = d\gamma - d\beta = 0 \text{ sein.} \quad (1)$$

$$d\beta = \frac{d \operatorname{tg} \beta}{1 + \operatorname{tg}^2 \beta}$$

$$d\gamma = \frac{p d \operatorname{tg} \beta}{1 + p^2 \operatorname{tg}^2 \beta},$$

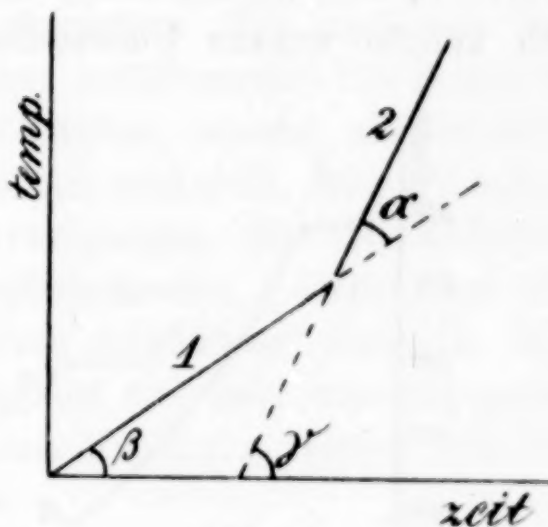


Fig. 1.

weil $\operatorname{tg} \gamma = p \operatorname{tg} \beta$, in welcher Formel $p = \frac{\left(\frac{dt}{dz}\right)_2}{\left(\frac{dt}{dz}\right)_1}$. Also ist Gleichung (1) erfüllt, wenn $\operatorname{tg} \beta = \frac{1}{\sqrt{p}}$. Nennen wir E das gesuchte

Verhältnis $\frac{\text{Länge Zeiteinheit}}{\text{Länge Temperatureinheit}}$, dann ist $\operatorname{tg} \beta = \frac{\left(\frac{dt}{dz}\right)_1}{E}$.

Der Knick nimmt also den maximalen Wert an, wenn

$$E = \sqrt{\left(\frac{dt}{dz}\right)_1 \cdot \left(\frac{dt}{dz}\right)_2}.$$

(Dafs der Wert $\operatorname{tg} \beta = \frac{1}{\sqrt{p}}$ einen maximalen Winkel α ergibt, folgt aus dem negativen Werte von $\frac{d^2 \alpha}{d \operatorname{tg} \beta^2}$). —

Für einen schwachen Knick ist p fast $= 1$, also wird man $\operatorname{tg} \beta$ und $\operatorname{tg} \gamma$ fast $= 1$ zu wählen haben. Bei einem schwachen Knicke ist die Kurve mithin unter einer Neigung von 45° zu zeichnen.

§ 2. Die Komponenten.

Na_2SO_4 . Der Schmelzpunkt wurde bei 888° gefunden (Fig. 2, Kurve 1), eine Umwandlung, mit deutlicher Wärmetönung, bei 239° . Ich konnte weitere Umwandlungen des Na_2SO_4 , wie sie WYROU-

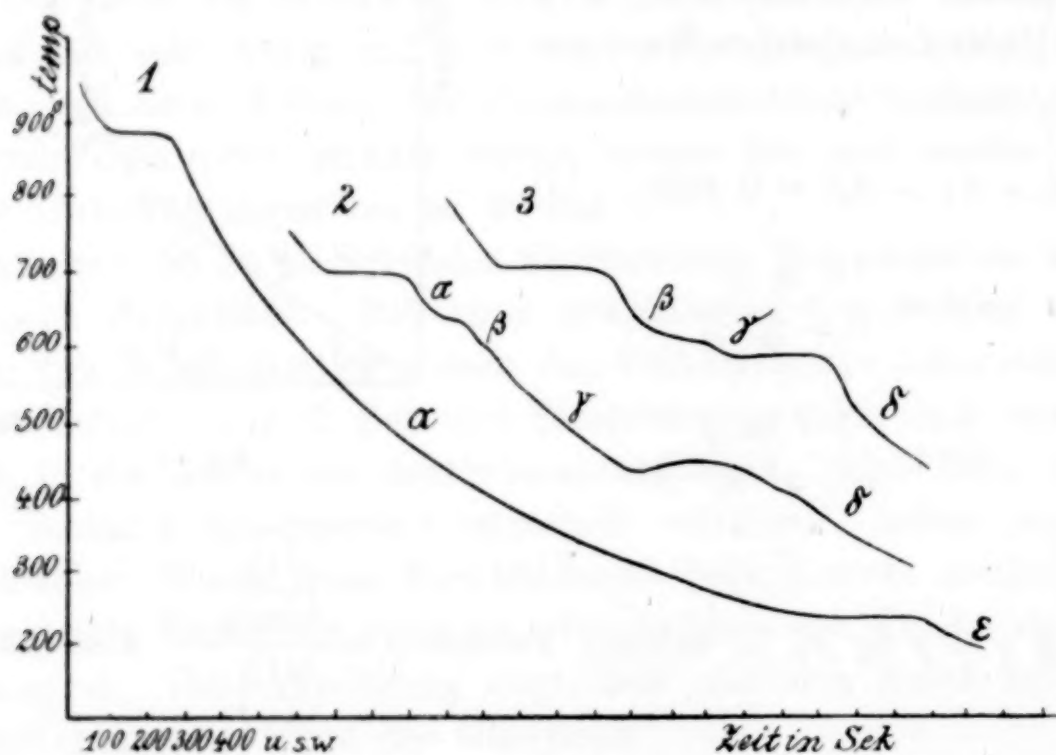


Fig. 2.

Abkühlungskurven von 28 g Na_2SO_4 (1), 38 g Na_2MO_4 (2), und 61 g Na_2WO_4 (3).

BOFF¹ angibt, nicht finden. Auch HÜTTNER und TAMMANN (l. c.) fanden nur eine Umwandlung, bei 235° . Optisch war bei Erhitzung in einem elektrischen Mikroskop-Öfchen diese Umwandlung deutlich zu sehen, weil hierbei die Interferenzfarben zwischen gekreuzten Nikols

¹ Bull. Soc. minér. de France 13 (1890), 311—316.

verschwinden. Die rhombische Form ε^1 des Na_2SO_4 bis ca. 200° ist wohlbekannt und kommt in der Natur als Thénardit vor. WYROUBOFF gibt an, beim Erhitzen bis 600° mindestens vier Kristallformen gesehen zu haben. Einige dieser Umwandlungen sollen polysymmetrischer² Natur sein. Auch GOSSNER³ nennt beiläufig eine polysymmetrische Umwandlung beim Na_2SO_4 , ohne Temperaturangabe.

Na_2WO_4 . Die Analyse des bei 500° getrockneten Salzes ergab 78.81 % WO_3 , berechnet 78.88 %. Sulfat war nicht nachzuweisen.

Auf der Abkühlungskurve (Fig. 2, Kurve 3) findet man den Schmelzpunkt bei 698° , die hier gebildeten β -Kristalle wandeln sich bei 588° in γ -Kristalle um, welche bald, bei 564° , unter starker Wärmeentwicklung in δ -Kristalle übergehen. Die optischen Beobachtungen bestätigten die thermischen vollkommen. Die Schmelze kristallisierte in doppelbrechenden Kristallen, welche als Dendrite in die Schmelze wuchsen, teils mit nahezu senkrecht, teils mit schief zu der Hauptrichtung stehenden Verzweigungen. Bei 600° änderten sich unter Bildung von stark doppelbrechenden γ -Kristallen die Farben. Nach einer geringen weiteren Abkühlung traten in den γ -Kristallen einzelne schwarze Punkte auf und bald war das ganze Präparat optisch isotrop. Bei langsamer Erhitzung zeigten sich die Erscheinungen in umgekehrter Folge.

Na_2MoO_4 . Die qualitative Analyse machte einen sehr kleinen Sulfatgehalt, etwa 0.01 %, wahrscheinlich. (Molybdate werden gewöhnlich aus Molybdänglanz MS_2 hergestellt.) Quantitativ wurde nach Fällung mit Bleiacetat⁴ 70.3 % MO_3 gefunden (berechnet 69.9 %).

Die Abkühlungskurve (2 Fig. 2) zeigt eine Anzahl Haltepunkte. Der Schmelzpunkt liegt bei 692° , eine Umwandlung (α — β) mit einer Wärmetönung mittlerer GröÙe bei 619° , eine (β — γ) mit sehr

¹ Die Bezeichnung der verschiedenen polymorphen Kristallarten bei den untersuchten Salzen ist durch die Ergebnisse bei den binären Systemen motiviert.

² Vergl. GROTH, Einleitung in die chemische Kristallographie. Leipzig, Engelmann 1904. (S. 4 ff.)

³ Zeitschr. f. Kristallographie 39 (1904), 155—169.

⁴ FRESSENIUS I, S. 378.

kleiner Wärmetönung bei 587° und schließlich eine Umwandlung mit sehr beträchtlicher Wärmetönung bei 431° . Danach folgt noch eine kleine Verzögerung auf der Abkühlungskurve bei ca. 377° , welche höchstwahrscheinlich keiner Umwandlung entspricht.

Aus der Na_2MO_4 -Schmelze kristallisieren sehr schwach doppelbrechende Kristalle, an denen man aber beim Drehen des Analysators eine Änderung der Farben erster Ordnung deutlich wahrnehmen konnte. Bei ca. 600° änderte sich das Präparat und es traten deutliche Interferenzfarben auf, 30° tiefer noch einmal sehr auffallend, indem die Farben an Lebendigkeit gewannen. Bei etwas über 400° wurde das Präparat allmählich dunkel.

Um zu entscheiden, ob die letzte Verzögerung auf der Abkühlungskurve einem vierten Umwandlungspunkte entspricht, wurden Erhitzungskurven aufgenommen. Diese stiegen ganz allmählich, ebensowohl bei schneller als bei langsamer Erhitzung, bis zur Temperatur der Umwandlung $\delta-\gamma$ (auf diese Weise zu 440° gefunden). Infolgedessen scheint mir eine Umwandlung bei 380° nicht vorhanden zu sein. Weil sich später zeigen wird, daß die $\gamma-\delta$ -Umwandlung des Na_2MO_4 äußerst empfindlich ist gegen einen kleinen Na_2SO_4 -Gehalt in den γ -Mischkristallen, so ist es wahrscheinlich, daß durch eine sehr geringe isomorphe Beimischung ein Umwandlungsintervall statt eines Umwandlungspunktes auftritt. Die optische Beobachtung ist mit dieser Annahme in Einklang und auch die Tatsache, daß verschiedene Präparate die letzte Verzögerung auf der Abkühlungskurve etwas verschieden (7°) ergaben.

Die folgende Tabelle gibt die Schmelzpunkte und die Existenzgebiete der verschiedenen Kristallformen der drei Komponenten:

	Schmelzpunkt	α -Kristall. (wenig doppelbrechend)	β -Kristalle (ziemlich stark doppelbrechend)	γ -Kristalle (sehr stark doppelbrechend)	δ -Kristall. (optische isotrop)	ε -Kristalle (sehr stark doppelbrechend)
Na_2SO_4	888	888—239				239—
Na_2WO_4	698		698—588	588—564	564—	
Na_2MO_4	692	692—619	619—587	587—431	431—	

§ 3. Die drei binären Systeme.

A. Das System $\text{Na}_2\text{MO}_4\text{—Na}_2\text{WO}_4$.

Die thermischen Bestimmungen sind in der Tabelle und in Fig. 3 wiedergegeben. Hier wie immer sind die Konzentrationen in Molekülprozenten ausgedrückt.

Molekül- prozente	Kristallisation		Umwandl. $\alpha-\beta$		$\beta-\gamma$		$\gamma-\delta$	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anfang	Ende
M^1	692		619		587		431	
90 M 10 W	685	685	629	625	579	579	435	—
80 20	684	684	645	640	580	580	455	—
70 30	684	684	670	—	581	581	470	—
65 35	683	683			581	581	478	—
60 40	684	684			581	581	484	475
50 50	688	683			581	581	503	494
40 60	691	686			582	582	516	505
30 70	691	686			576	576	530	522
20 80	693	689			572	572	544	543
10 90	695	693			575	575	555	550
W	698				588		564	

Das Ende der Kristallisations-, resp. Umwandlungsintervalle ist nach der Methode von TAMMANN² berechnet, welche in einem Vergleich der Abkühlungskurven des untersuchten Gemisches und der reinen Komponenten besteht. War kein Unterschied zu finden, dann sind hier und in den folgenden Tabellen Anfang und Ende des Intervalles als gleich eingetragen.

Die beiden Schmelzlinien schneiden sich unter einem kleinen Winkel bei 35 % W . Ob dies unter Bildung eines Eutektikums geschieht oder nicht, ob also ein Minimum in dem Zweig an der M -Seite nicht, oder noch eben zustande kommt, liegt innerhalb der Grenze der Genauigkeit der Beobachtungen. Die Schmelze erstarrt isodimorph, denn die Temperatur der Umwandlung $\alpha-\beta$ beim M wird durch W -Zusatz erhöht und bei 35 % W fällt das Linienpaar der Umwandlung mit den Erstarrungslinien zusammen. Optisch war dies

¹ Der Kürze halber werden Na_2SO_4 , Na_2MO_4 und Na_2WO_4 resp. mit S , M und W bezeichnet.

² *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 136—144.

in Übereinstimmung mit dem bei den Komponenten gesagten deutlich zu sehen. Noch ein experimenteller Beweis ist dafür zu erbringen, daß hier das erste Beispiel des von BAKHUIS ROOZEBOOM¹ diskutierten Falles (Umwandlungstypus V) vorliegt. Die Ausscheidung der β -Kristalle muß unter größerer Wärmeentwicklung stattfinden

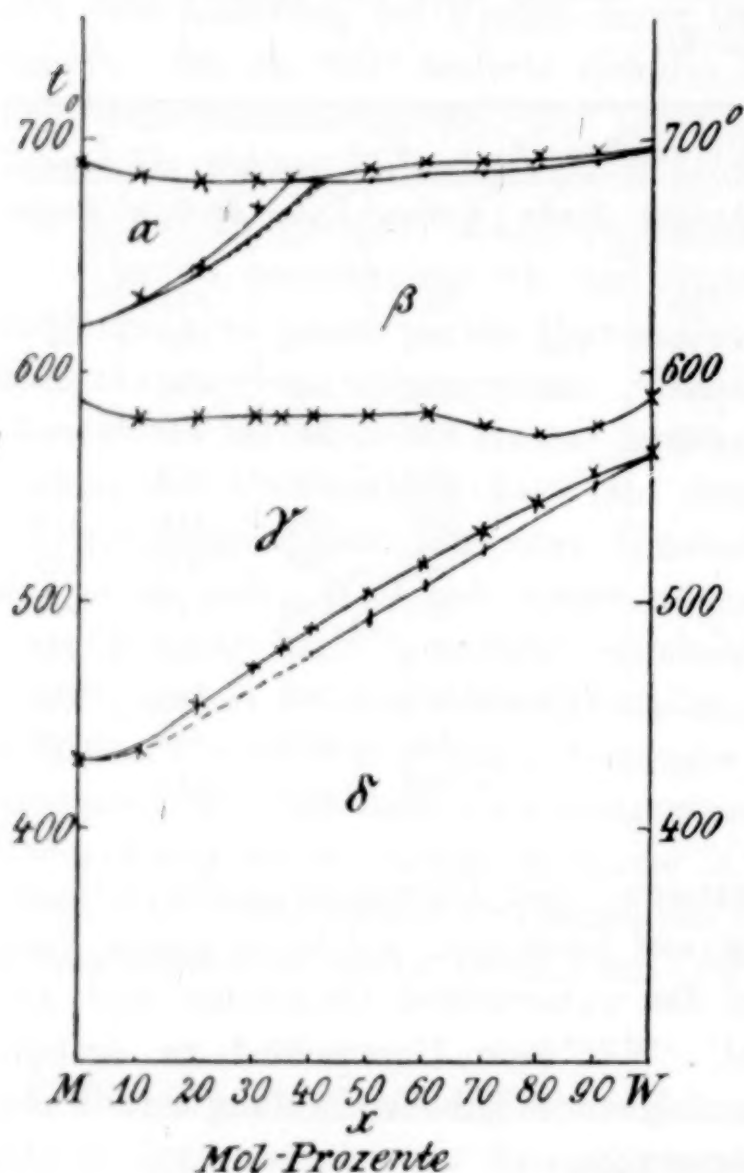


Fig. 3.

sammensetzung ändern, die Werte $-x \frac{dt}{dz}$ aber bei 30—40% diskontinuierlich, so ist hiermit die Richtigkeit jener Forderung erwiesen.

Die β -, γ - und δ -Formen des M und W sind miteinander in allen Verhältnissen mischbar. Die Umwandlungswärme (β — γ) nimmt regelmäßig zu mit zunehmendem W -Gehalt, die Wärmetönung der

als die der α -Kristalle, weil jene Schmelzwärme die Schmelzwärme der α -Kristalle um die Umwandlungswärme (α — β) übertrifft. In folgender Tabelle (S. 363) sind die Werte $-x \cdot \frac{dt}{dz}$ pro Mol verzeichnet. x , die Kristallisationszeit, ist in Sekunden angegeben; $-\frac{dt}{dz}$, die Abkühlungsgeschwindigkeit unmittelbar vor der Erstarrung, in Grad-Sekunden. Diese Werte, multipliziert mit den zugehörigen spezifischen Wärmen, sind proportional den Schmelzwärmen. Da die spezifischen Wärmen der Schmelze sich kontinuierlich mit der Zu-

¹ Zeitschr. phys. Chem. 30 (1899), 425.

	$-\alpha \frac{dt}{d\alpha}$ pro Mol		$-\alpha \frac{dt}{d\alpha}$ pro Mol
<i>M</i>	801	50 <i>M</i> 50 <i>W</i>	1100
90 <i>M</i> 10 <i>W</i>	808	40 60	1139
80 20	850	30 70	1177
70 30	883	20 80	1133
65 35	971	10 90	1084
60 40	1158	<i>W</i>	1000

γ — δ -Umwandlung ist in allen *M*—*W*-Mischungen sehr groß wie bei den Komponenten. Die auf der Abkühlungskurve des *M* (Fig. 2, Kurve 2) zum Schluss der Umwandlung von γ - in δ -Kristalle gefundene Anomalie findet sich bei den Gemischen mit 10 und 20 % *W* in abgeschwächtem Maße wieder.

Es läßt sich erwarten, daß eine α -Form auch beim *W* auftreten würde, wenn der Schmelzpunkt desselben höher läge, und daß diese α -Form in bezug auf β monotrop — also instabil — ist. Bei schneller Abkühlung von *W* und *W*-reichen Mischungen habe ich aber Unterkühlung und Ausscheidung der instabilen α -Kristalle niemals beobachten können.

B. Das System Na_2WO_4 — Na_2SO_4 .

In der Tabelle und in Fig. 4 sind die Beobachtungen zusammengestellt.

(S. Tabelle, S. 364.)

Hieraus ergibt sich, daß die Schmelze isodimorph kristallisiert. In der Reihe der α -Mischkristalle tritt ein Minimum bei 25 % *S* auf. Die Gleichgewichtslinien für die β -Kristalle liegen sehr nahe aneinander und bei der Kristallisation in diesem Gebiete findet praktisch vollkommene Gleichgewichtseinstellung zwischen Schmelze und Mischkristallen statt, denn die β — γ -Umwandlung war ebenso deutlich bei den Mischungen als beim reinen *W* auf den Abkühlungskurven zu sehen. Bei 12—40 % *S* wo die Schmelzkurve der α -Kristalle sehr flach verläuft, war die α — γ -Umwandlung wiederum deutlich zu konstatieren. Das Umwandlungsintervall ist, nach der Abkühlungskurve beurteilt, am kleinsten bei den Konzentrationen rund um 25 % *S*; dies ist dem Umstande zuzuschreiben, daß hier die α -Kristalle fast homogen sind und wirklich ein Minimum in der

Molekül- prozente	Kristalli- sation		Umwandlg. $\beta - \gamma$		$\alpha - \beta$		$\alpha - \gamma$ u. $\alpha - \varepsilon$		$\gamma - \delta$	
	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende
<i>W</i>	698		588						564	
95 <i>W</i> 5 <i>S</i>	685	683	601	—					525	—
90 10	672	669	608	—					486	—
89 11	669	665	608	—					472	—
88 12	663	663			625	—				
85 15	663	663					597	558		
80 20	662	662					560	536		
75 25	662	662					533	520		
70 30	662	662					511	498		
65 35	663	663					488	458		
60 40	666	666					453	—		
50 50	679	664					—	—		
40 60	708	666					—	—		
30 70	731	668					—	—		
20 80	789	669					219	—		
10 90	850	666					230	222		
<i>S</i>	888						239			

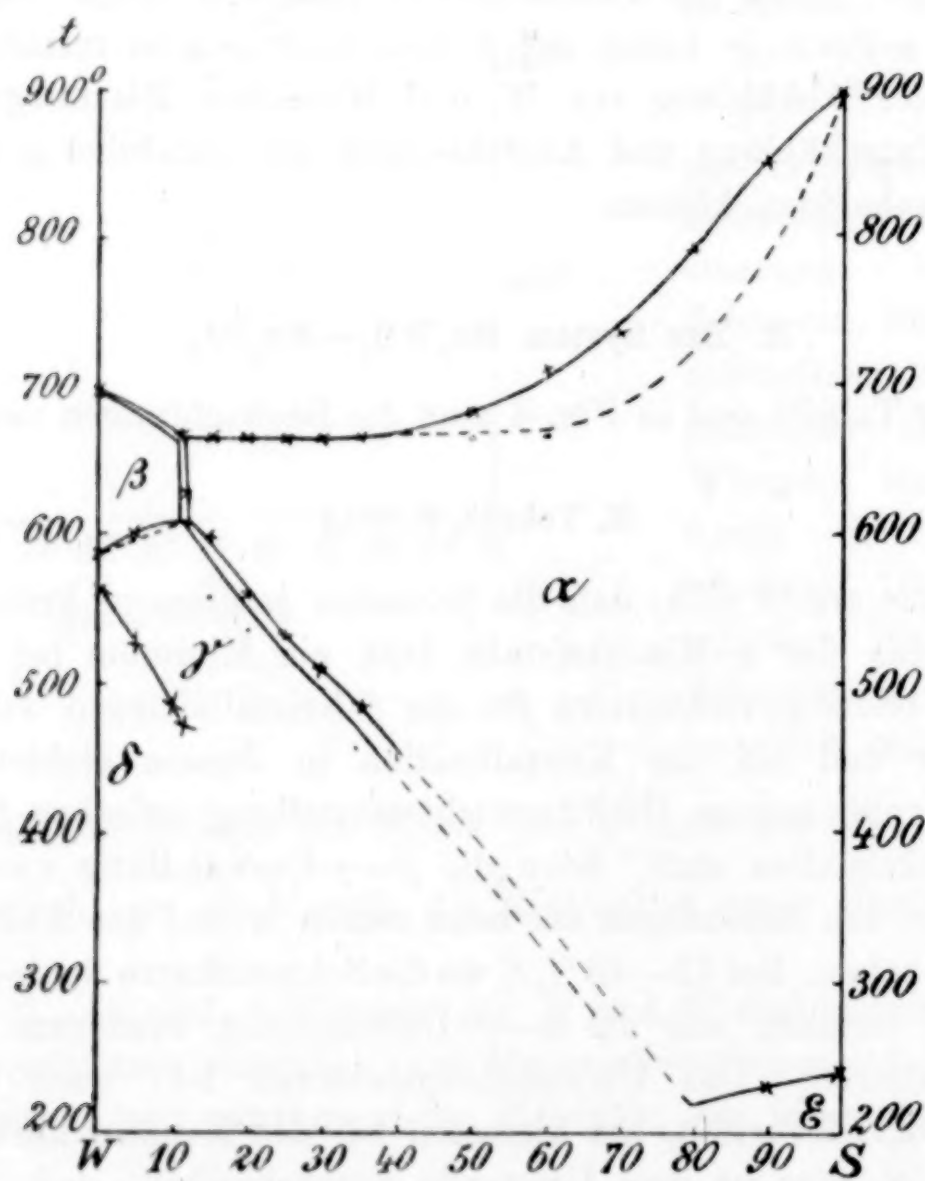


Fig. 4.

Schmelzkurve vorhanden ist, wie aus den Erstarrungspunkten geschlossen wurde.

Bei der Kristallisation von 40—100 % *S* machte sich eine mangelhafte Gleichgewichtseinstellung geltend; alle Gemische dieses Teiles zeigten als Enderstarrungspunkt ungefähr die Temperatur des Minimums und die α — γ -Umwandlung war nur als eine langgestreckte Abflachung, oder gar nicht, auf der Abkühlungskurve zu sehen, weil der Tiegelinhalt aus einem Konglomerat von verschiedenen Mischkristallen besteht, jeder mit seiner eigenen Umwandlungstemperatur. Abkühlung über der Flamme und Rühren ergaben keine merkliche Besserung. Nur bei sehr hohem *S*-Gehalt, wo die Gleichgewichtslinien nahe aneinander liegen und die Temperatur am höchsten ist, müssen die Kristalle größtenteils homogen gewesen sein, denn die Umwandlung (α — ε) bei niedriger Temperatur war daselbst wieder zu beobachten. Vollständigkeitshalber ist ein möglicher Verlauf der Mischkristalllinie in Fig. 4 gestrichelt angegeben.

Über die Umwandlungen ist noch hinzuzufügen, daß diejenige, welche α - und β -Kristalle trennt, trotz des steilen Verlaufes der Gleichgewichtslinien deutlich auf der Abkühlungskurve zu konstatieren war; die beiden Gleichgewichtslinien müssen also sehr nahe aneinander liegen und die Lücke bei der Kristallisation kann sich über nicht mehr als 1—2 % erstrecken. — Die γ — δ -Umwandlung, deren Wärmetönung mit höherem *S*-Gehalt schnell abnimmt, war nur bis 11 % *S* zu verfolgen, wahrscheinlich weil die aus α gebildeten γ -Kristalle nicht genügend homogen waren. — Die Verlängerung der α — γ -Umwandlungskurve über 40 % *S* hinaus und der Schnittpunkt mit der α — ε -Kurve finden eine Stütze im *M*—*S*-System und im ternären System. Die Möglichkeit besteht, daß die γ - und ε -Kristalle, welche beide sehr stark doppelbrechend sind, isomorph sind. Nur eine kristallographische Untersuchung kann in dieser Frage eine Entscheidung bringen.

Bei den optischen Beobachtungen wurden die auf thermischem Wege erhaltenen Ergebnisse bestätigt gefunden.

C. Das System Na_2MO_4 — Na_2SO_4 .

Dieses System ist dem vorhergehenden sehr ähnlich, wie die Tabelle und Fig. 5 zeigen. Hier aber kristallisiert die Schmelze in einer isomorphen, lückenlosen Reihe mit einem Minimum bei ca. 30 % *S*.

Molekül- procente	Kristalli- sation		Umwandlg. $\alpha-\beta$		$\alpha-\gamma$ und $\alpha-\varepsilon$		$\beta-\gamma$		$\gamma-\delta$	
	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende
<i>M</i>	692		619				587		431	
98.6 <i>M</i> 1.4 <i>S</i>	690	689	602	—					ca.230	—
90 10	684	684			548	540				
80 20	680	680			510	503				
70 30	680	680			474	468				
60 40	682	682			424	410				
50 50	698	680			373	—				
40 60	723	689			ca.322	—				
30 70	758	689			—	—				
22.8 77.2	—	—			231	—				
20 80	802	686			212	212				
10 90	844	—			229	212				
<i>S</i>	888				239					

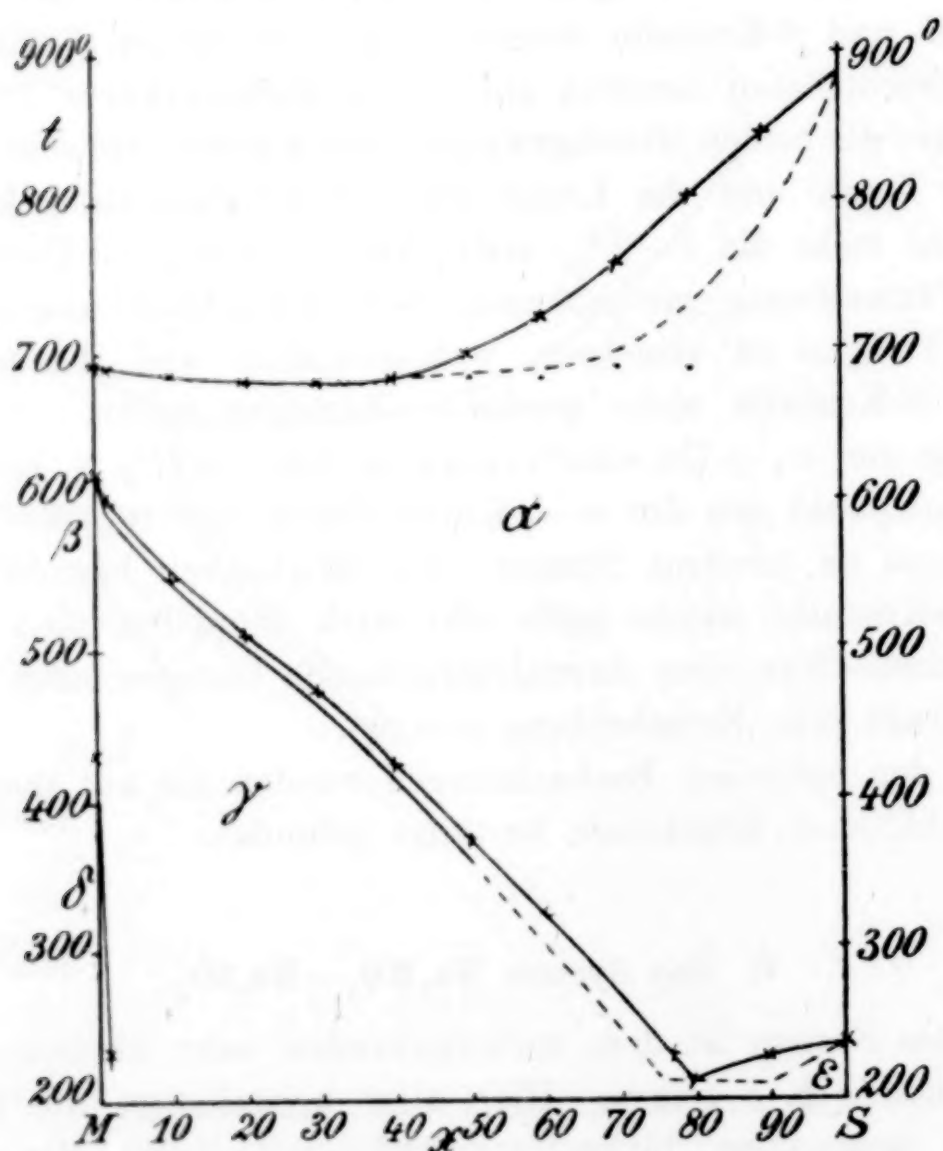


Fig. 5.

Einen weiteren Beweis für die kontinuierliche Reihe und das Minimum liefert die Linie der α — γ -Umwandlung, welche sich fast im ganzen Konzentrationsgebiet und zwar am deutlichsten bei der Konzentration des Minimums der Schmelzkurve beobachten läßt. Der Verlauf der α — γ -Umwandlungslinie stellt den Schnittpunkt mit der Linie der α — ε -Umwandlung außer Zweifel.

Das Zustandsfeld der β -Kristalle ist hier sehr klein. — Sehr merkwürdig ist das Verhalten der γ — δ -Umwandlung des M beim S -Zusatz, wie folgende Tabelle für sehr kleine S -Konzentrationen zeigt.

Molekülprocente	Kristallisation	Umwandlg. α — β	β — γ	γ — δ	α — γ
M	692	619	587	431	
99.945 M 0.055 % S	692	619	587	396	
99.9 0.1	691	618	Nicht wahrnehmbar	371	
99.8 0.2	689	620		342	
99.6 0.4	690	618		297	
99 1	690	610		248	
98.6 1.4	690	602		ca. 230	
97 3	689			Nicht wahrnehmbar bis 180°	589

Trotz der erheblichen Wärmetönung wird diese Umwandlung ganz außerordentlich erniedrigt.

§ 4. Die ternären Mischkristalle.

A. Einleitung.

In einem ternären System wird die Konzentration x Mol S , y Mol M , $(1-x-y)$ Mol W in einem gleichseitigen Dreieck angegeben. Am besten wählt man die Koordinatenrichtungen parallel zu den Seiten des Dreieckes. Dann ist in Fig. 6

$$rs = vt = x$$

$$rt = sv = y$$

$$\text{und } ru = 1 - x - y,$$

denn für jeden Punkt r innerhalb des Dreieckes ist die Summe $rs + rt + ru$ gleich der Seite, welche als Einheit genommen wird.

Senkrecht zu diesem Dreieck steht die Temperaturachse.

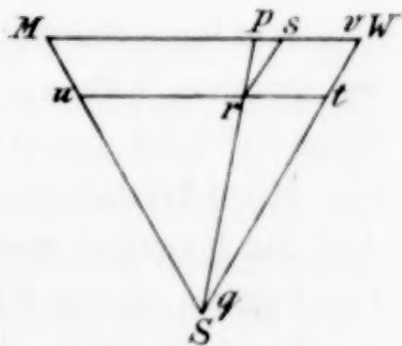


Fig. 6.

Werden die Gleichgewichte im ternären System aus Abkühlungskurven ermittelt, dann betrachtet man am zweckmäßigsten eine Reihe von Durchschnitten parallel zur t -Achse. Weil aus den untersuchten binären Systemen die weitgehende Übereinstimmung von Na_2MO_4 und Na_2WO_4 hervorgegangen war, so wurde zu bestimmten Mischungen von M und W S zugefügt. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Durchschnitten durch S bestimmt, z. B. $p q$ in Fig. 6. Wird dieser Durchschnitt als $(a M 1 - a W) - S$ bezeichnet und das Gemisch r als $b\% (a M 1 - a W) (100 - b)\% S$, dann enthält dieses Gemisch $a \cdot b\% M$, $(1 - a) b\% W$ und $(100 - b)\% S$. Die Konzentrationsberechnung in jedem Durchschnitt geschieht wie in einem binären System. In allen Durchschnitten liegen die Punkte mit gleichem Prozentgehalt an S auf einer Geraden parallel zur $M-W$ -Seite. —

Die Kristallisationserscheinungen bei ternären Mischkristallen zerfallen in drei Gruppen, vollständige Mischbarkeit der flüssigen Phase vorausgesetzt.

1. Vollständige isomorphe Mischbarkeit der drei Komponenten in allen Konzentrationen.¹

2. Unvollständige isomorphe Mischbarkeit. Die Lücke kann in einem, zwei oder drei der binären Systemen oder schliesslich nur im ternären System auftreten.

3. Von den drei Komponenten A , B , C sind entweder A und B isomorph, C mit A und B isodimorph, oder A , B und C haben verschiedene Kristallformen und zu jedem derselben mischen sich die beiden anderen Komponenten in begrenzter Menge. Ferner ist es möglich, dass A , B und C isomorph sind, während eine heteromorphe Kristallart nur in den mittleren ternären Konzentrationen auftritt.

Schliesslich sind Kombinationen von 2. und 3. möglich. —

Auf den Schmelzkurven der drei binären Systemen wurde, wie wir gesehen haben, je ein Minimum gefunden. In Fig. 7 ist die Schmelzfläche des ternären Systems für den Fall, dass nur eine Art von Mischkristallen (α) aus der Schmelze kristallisiert, dargestellt. Auf die Existenz der β -Kristalle ist also keine Rücksicht genommen. Die Punkte dieser Fläche geben uns die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation, das Ende der Kristallisation findet statt in den Punkten einer zweiten Fläche, die unterhalb der Fläche $A B C$ liegt

¹ Von SCHREINEMAKERS theoretisch behandelt. *Zeitschr. phys. Chem.* 52 (1905), 513—550.

und diese in den Punkten a , b , c , die den binären Systemen angehören, berührt.

In Fig. 8 sind die beiden Flächen für den einfachsten Fall schematisch dargestellt. Eine Ebene senkrecht zur t -Achse schneidet diese Flächen in den beiden Isothermen ab und cd , von denen ab die Konzentration der Schmelze und cd diejenige der Mischkristalle

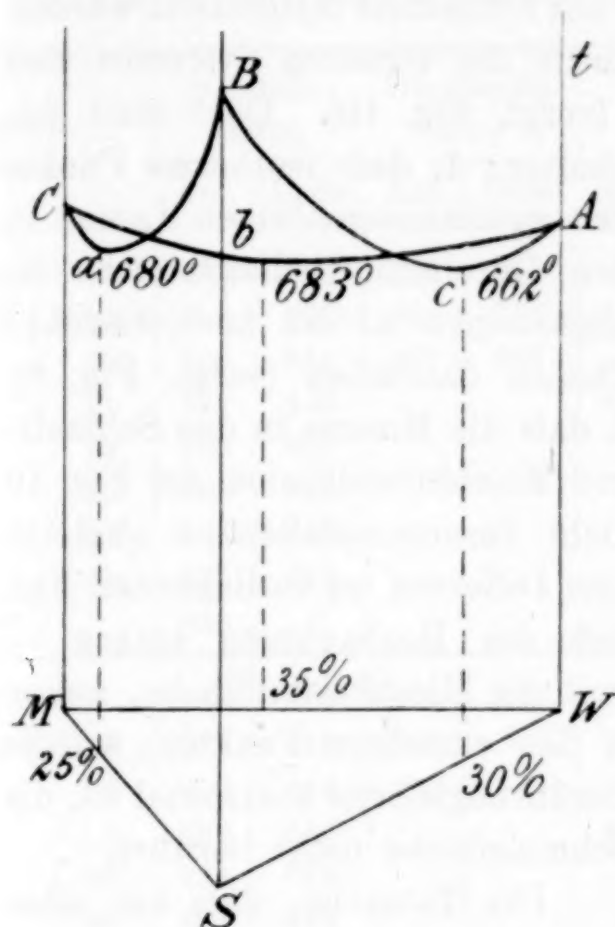


Fig. 7.

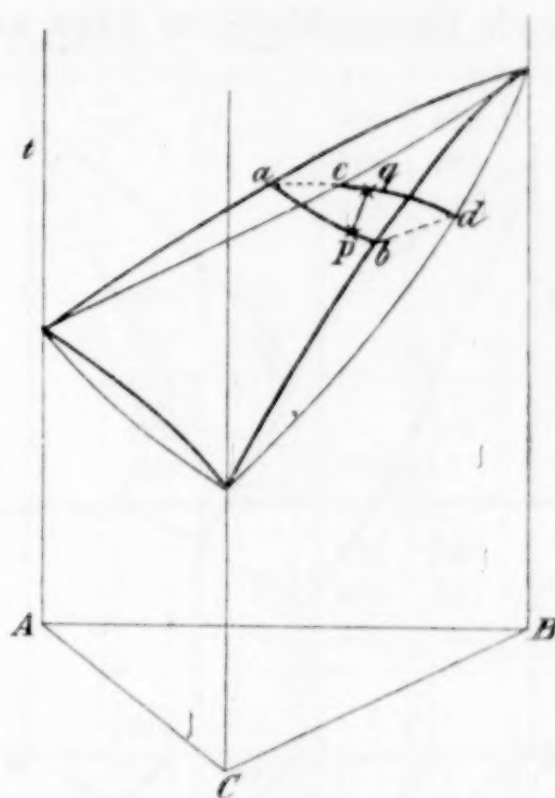


Fig. 8.

angibt. Eine Schmelze von der Konzentration p auf der Flüssigkeitsisotherme koexistiert mit dem Mischkristall q auf der Mischkristallisotherme. Ähnliche Flächenpaare bestimmen die Gleichgewichte bei Umwandlungen in ternären Mischkristallen.

Die Durchschnittsebenen durch SB (Fig. 7) zeigen in den Schnittlinien mit der Schmelz- und Mischkristallfläche Minima. Wenn auch in den drei binären Systemen und außerdem in allen Durchschnitten vom Punkte B aus Minima gefunden werden, so braucht doch in der Schmelzfläche selbst kein Minimum aufzutreten. In einem solchen Minimum, dem ternären Minimum, muß die Berührungsebene an der Schmelz- und Mischkristallfläche horizontal sein, d. h. senkrecht zur t -Achse. Nur da wo die Berührungsebene horizontal ist, haben die beiden Gleichgewichtsflächen einen Punkt, den Berührungspunkt, gemeinsam. Um die Existenz eines ternären

Minimums auf der Schmelzfläche nachzuweisen, hat man die Minima der genannten Durchschnitte durch eine Kurve zu verbinden und zu untersuchen, ob diese Kurve ein Minimum aufweist. In diesem letzten Minimum ist die Berührungsebene an der Schmelzfläche horizontal. Ein ternäres Minimum existiert wahrscheinlich auf der Schmelzfläche der *SMW*-Gemische in der Nähe des Punktes *c* (Fig. 7), dasselbe konnte aber nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Diagramme der Durchschnitte des ternären Systemes sind binären Diagrammen sehr ähnlich (vergl. Fig. 10). Doch sind folgende Unterschiede im Auge zu behalten: 1. daß isotherme Punkte

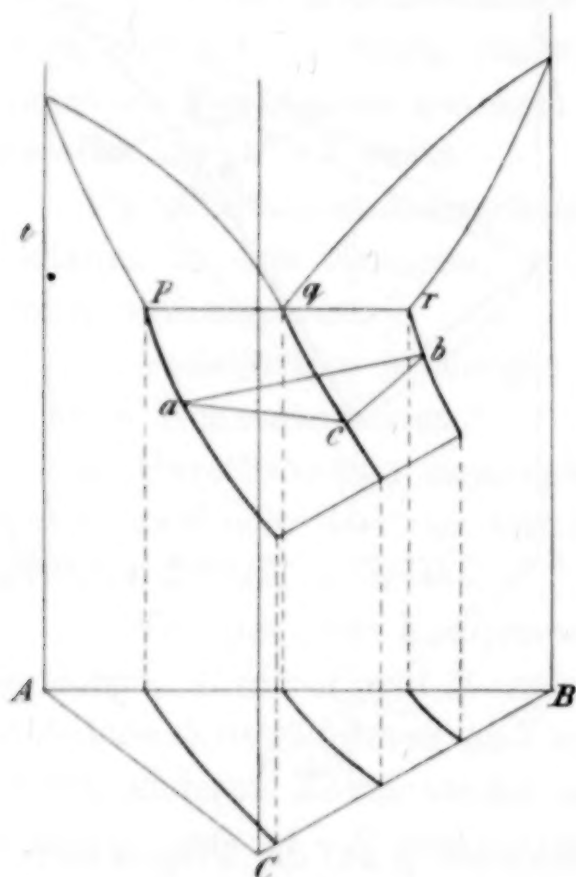


Fig. 9.

der zusammengehörigen Linien in den Durchschnittdiagrammen im allgemeinen nicht koexistierende Phasen darstellen (vergl. Fig. 8); 2. daß die Minima in den Schmelz- und Mischkristalllinien der Fig. 10 nicht zusammenfallen — obgleich eine Differenz im vorliegenden Fall sich der Beobachtung entzog — weil die Mischkristallfläche, außer in den einzelnen Punkten, wo die Berührungsebene horizontal ist, die Schmelzfläche nicht berührt.

Die Tatsache, daß aus allen *M.S.*-Schmelzen α -, aus *W*-reichen Schmelzen β -Kristalle sich ausscheiden, macht sich auch im ternären System geltend. Die Schmelzfläche der α -Kristalle schneidet die-

jenige der β -Kristalle in einer Linie. Mit den Punkten dieser Linie korrespondieren eine Reihe Punkte der α - und β -Mischkristallfläche. In Fig. 9 ist die Lage der drei Gleichgewichtslinien in einem solchen Falle schematisch dargestellt. Die ternäre Schmelze *c* ist mit den ternären Mischkristallen *a* und *b* bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht. Das horizontale Dreieck *abc* verschiebt sich bei Temperaturänderung parallel sich selbst, die Seiten beschreiben Regelflächen, deren drei Schnittlinien die Gleichgewichtslinien dieses Dreiphasensystemes bilden. Das Linientriplet fängt an in den Punkten *p*, *q* und *r* des binären Systemes *AB* und erstreckt sich zu einem der beiden anderen binären Systeme.

Ebenso bildet sich beim Schneiden des Flächenpaares für eine Umwandlung ($\alpha-\beta$) und für eine andere Umwandlung ($\beta-\gamma$) ein Linientriplet und eine dritte Umwandlung ($\alpha-\gamma$) resultiert.

B. Die Durchschnitte.

In den folgenden Tabellen und in Fig. 10 sind die Bestimmungen in den Durchschnitten wiedergegeben. In den Figuren ist

Molekül- prozente	Kristalli- sation		Umwandlg. $\beta-\gamma$		$\alpha-\beta$		$\alpha-\gamma$ und $\alpha-\varepsilon$		$\gamma-\delta$		Entmischg. γ -Kristalle	
	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende
1 M 9 W	695	693	575	—					555	550		
95 (1 M 9 W) 5 S	683	667	604	582					522	488		
90 10	666	666	607	607					468	—		
89 11	666	666			622	—						
85 15	665	665					590	569				
75 25	665	665					532	520				
65 35	663	663					485	475				
55 45	673	666					422	—				
S	888						239					
2 M 8 W	693	689	572	572					544	543		
95 (2 M 8 W) 5 S	679	668	605	—					509	471	566	—
92 8	669	669	610	—					477	—		
91 9	669	669			623	—						
90 10	668	668					614	—				
80 20	664	664					551	541				
70 30	665	665					505	488				
60 40	669	667					462	—				
30 70	744	673					—	—				
S	888						239					
3 M 7 W	691	686	576	576					530	522		
98 (3 M 7 W) 2 S	684	680	585	—					522	—		
96 4	679	671	606	—					495	—	556	—
95 5	676	671	606	—					486	—	557	—
94 6	670	670	605	—					471	—	557	—
93 7	671	671			618	—						
92 8	671	671			614	—						
91 9	671	671			610	—						
90 10	668	668					601	—				
80 20	664	664					541	535				
70 30	662	662					498	469				
60 40	668	663					452	—				
50 50	682	665					400	—				
S	888						239					

Molekül- prozente	Kristalli- sation		Umwandl. $\beta-\gamma$		$\alpha-\beta$		$\alpha-\gamma$ und $\alpha-\varepsilon$		$\gamma-\delta$		Entmischg. γ -Kristalle	
	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende
4 M 6 W	691	686	582	582					516	505		
98 (4 M 6 W) 2 S	684	677	592	—					511	(506)		
97 3	682	676	602	—					510	(506)		
96 4	679	676	605	—					503	—		
95 5	676	676			614	—			474	—	537	522
94 6	675	675			609	—			454	—	542	525
93 7	675	675					607	—	444	—	550	538
92 8	670	670					596	593				
91 9	670	670					591	591				
80 20	669	669					537	537				
70 30	671	671					504	491				
60 40	670	670					450	—				
50 50	688	672					391	—				
S	888						239					
5 M 5 W	688	683	581	581					503	494		
99 (5 M 5 W) 1 S	685	681	591	—					495	—		
98 2	681	678	600	—	628	—			495	—		
97 3	679	679	606	—	617	—			491	—		
96 4	678	678			610	—			452	—	492	—
95 5	678	678							ca. 425	—	507	496
94 6	674	674					599	—			519	509
93 7	676	676					599	—			534	524
90 10	674	674					581	581				
80 20	669	669					528	—				
70 30	671	671					497	—				
60 40	674	674					444	—				
50 50	691	672					390	—				
40 60	724	677					—	—				
30 70	766	679					—	—				
20 80	806	688					214	—				
10 90	847	691					222	207				
S	888						239					
6 M 4 W	684	684	581	581					484	475		
99 (6 M 4 W) 1 S	680	680	592	—					463	395		
98 2	680	680	596	—	633	—			424	—		
97 3	680	680			620	—					459	455
96 4	679	679			608	—					463	455
95 5	680	680					606	—			477	467
93 7	676	676					580	—			492	486
90 10	676	676					572	—			515	510
87 13	674	674					557	—				
80 20	672	672					530	—				
70 30	671	671					491	—				
60 40	675	671					436	—				
50 50	688	671					386	—				
S	888						239	—				

Molekül- prozent	Kristalli- sation		Umwandlg. $\alpha-\beta$		$\beta-\gamma$		$\alpha-\gamma$ und $\alpha-\varepsilon$		$\gamma-\delta$		Entmischg. γ -Kristalle
	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	Anf.	Ende	
7 M 3 W	684	684	670	—	581	581			470	—	tritt nicht mehr auf
98 (7 M 3 W) 2 S	683	683	622	—	596	—			240	—	
95 5	681	681					593	585			
90 10	680	680					568	563			
80 20	676	676					525	521			
70 30	675	675					490	488			
60 40	677	677					438	428			
50 50	691	675					382	—			
40 60	722	678					—	—			
S	888						239				
8 M 2 W	684	684	645	—	580	580			455	—	
98 (8 M 2 W) 2 S	682	682	607	—	—	—			233	—	
90 10	679	679					556	550			
80 20	675	675					517	514			
70 30	673	673					480	476			
60 40	677	673					428	—			
50 50	690	674					371	—			
30 70	759	679					—	—			
20 80	801	686					214	—			
S	888						239				
9 M 1 W	685	685	629	—	579	579			435	—	
98 (9 M 1 W) 2 S	684	684	599	—	—	—			204	—	
90 10	681	681					553	540			
80 20	677	677					513	508			
70 30	674	674					475	471			
60 40	681	674					430	—			
50 50	695	678					379	—			
S	888						239				

nur das Diagramm bis 40 % S reproduziert, weil der übrige Teil im ganzen ternären Diagramm den übereinstimmenden Ergebnissen im M—S- und W—S-System genau entspricht. Diese letzte Tatsache wurde bestätigt durch einzelne Versuche in einigen Durchschnitten und durch eine vollständige Bestimmung des Mittendurchschnittes (5 M 5 W)—S, der in Fig. 10, V wiedergegeben ist.

Von 5—20 % S wurden im Durchschnitt (7 M 3 W)—S zwischen 400 und 500° noch einige schwache Verzögerungen bei der Abkühlung gefunden; dieselben traten auch bei den folgenden Durchschnitten, aber noch erheblich undeutlicher, auf. Doch ist das Auf-

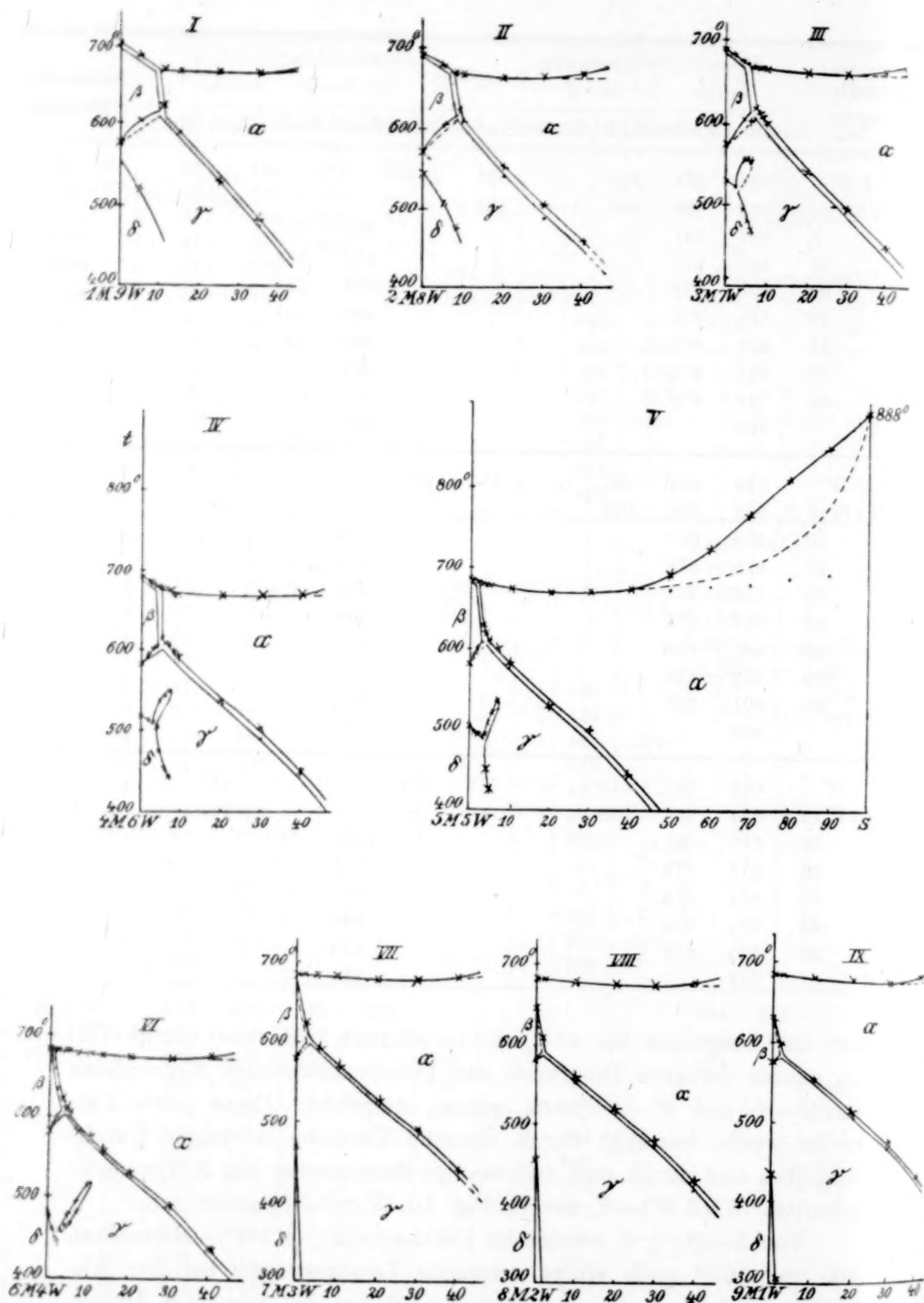
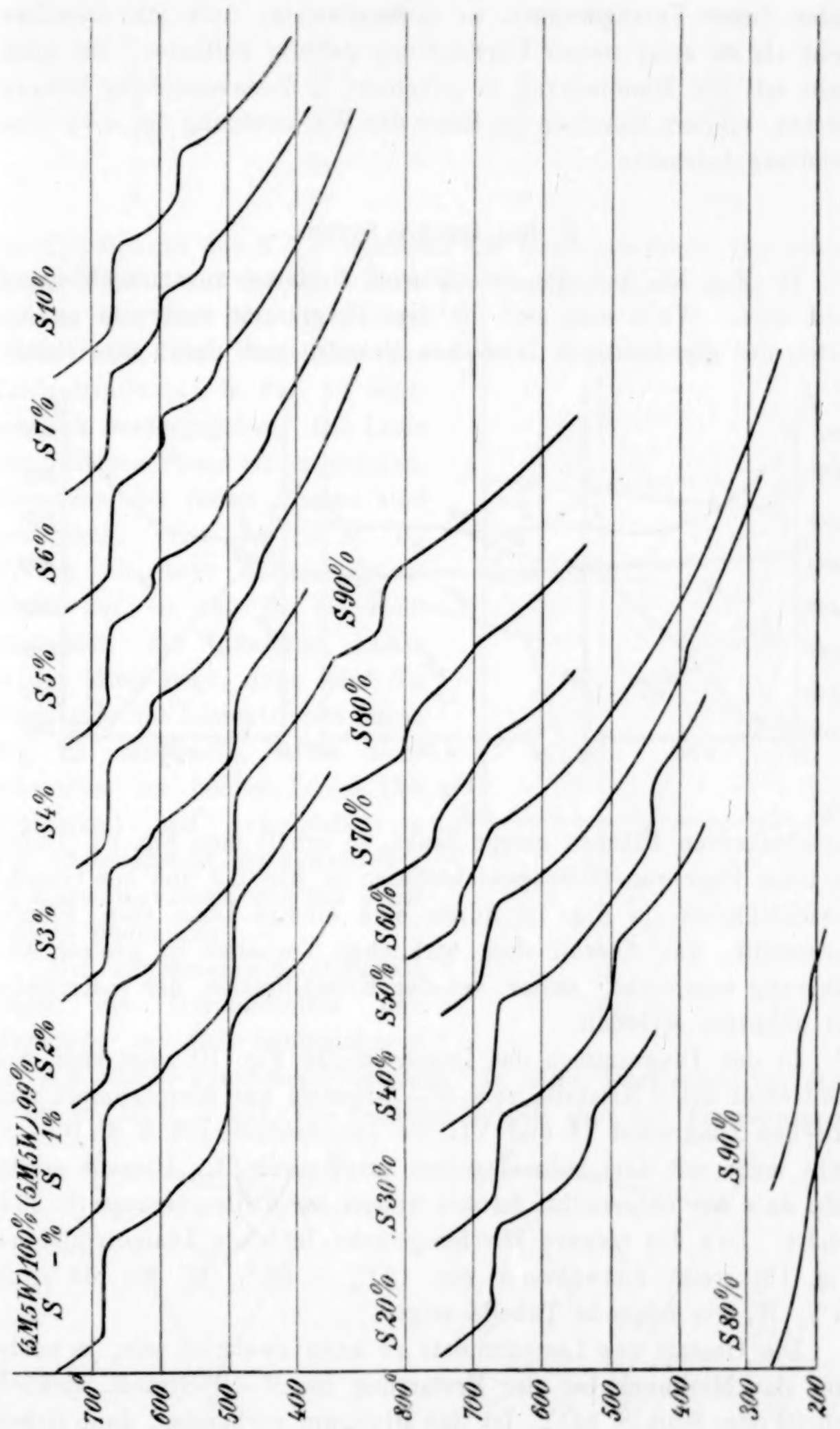


Fig. 10.



Die Abkühlungskurven des Durchschnittes ($\Delta M5W$)-S.

Fig. 11.

treten dieser Verzögerungen so unregelmäßig, daß ich dieselben nicht als zu einer neuen Umwandlung gehörig auffassen, sie auch nicht mit der Entmischung in γ -Gebiete in Zusammenhang bringen möchte, sondern dieselben als Reste der Wärmetönung der α — γ -Umwandlung betrachte.

C. Das ternäre System.

In Fig. 12 sind die drei binären Systeme zusammenhängend gezeichnet. Wenn man sich die drei Diagramme senkrecht auf die Seiten des gleichseitigen Dreieckes gestellt und durch die Gleich-

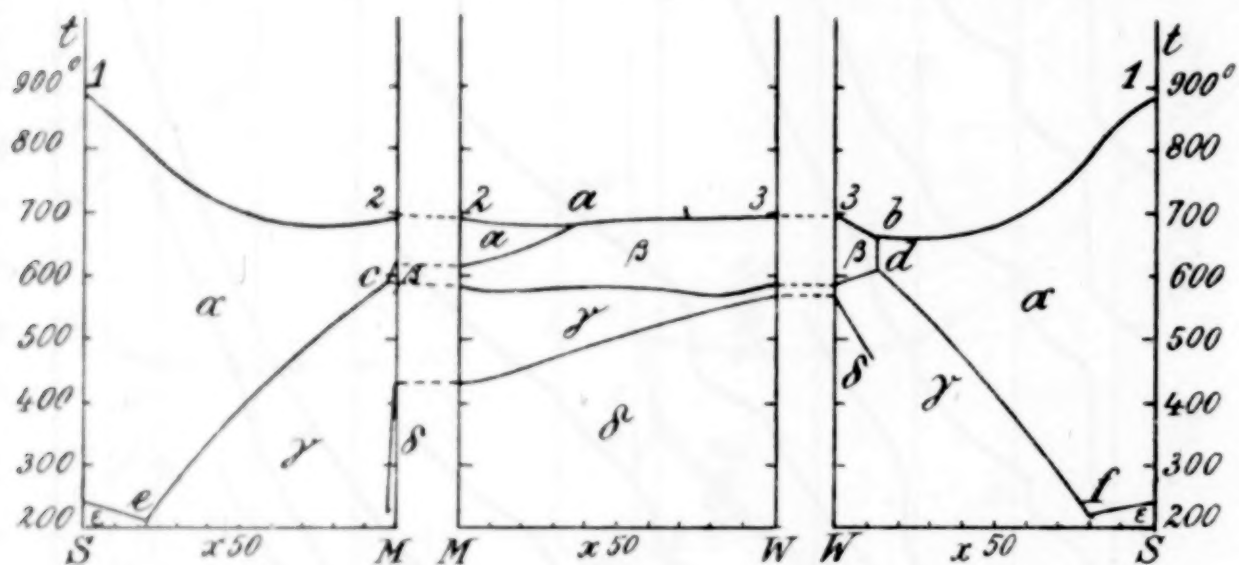


Fig. 12.

gewichtskurven Flächen gelegt denkt, so erhält man Fig. 13. Dabei ist jedes Paar von Gleichgewichtslinien in Fig. 12 und von Gleichgewichtsflächen in Fig. 13 durch eine einzige Linie resp. Fläche dargestellt, was überall dem wirklichen Verhalten in großer Annäherung entspricht, außer bei der Kristallisation der α -Kristalle mit höherem S-Gehalt.

In den Diagrammen der Durchschnitte Fig. 10 zeigt sich, wie das Gebiet der β -Kristalle vom W—S-System aus einschrumpft, und zwischen Diagramm VI und VII (im Durchschnitt 65 M 35 W)—S nicht mehr mit dem Schmelzgebiet zusammentrifft. Hieraus ergibt sich, daß das untersuchte ternäre System zur dritten Gruppe (S. 334) gehört. Das die ternäre Mischungslücke bildende Linientriplet ab (Fig. 13) steigt fortwährend von 12% S 88% W bis 65% M 35% W, wie folgende Tabelle zeigt.

Die Gestalt des Linientriplets ab kann zweierlei sein, je nachdem das Minimum bei der Erstarrung im M—W-System wirklich auftritt oder fehlt (S. 361). Ist das Minimum vorhanden, dann liegen

12 % <i>S</i>	88 % <i>W</i>	0 % <i>M</i>	663°
11	80.1	8.9	666
8.5	73.2	18.3	669
6	65.8	28.2	671
4.5	57.3	38.2	676
2	49	49	680
0	35	65	683

im Tripelpunkt des *M*—*W*-Systemes die Konzentrationen der beiden festen Phasen auf derselben Seite der flüssigen, sowie es im *W*—*S*-System der Fall ist. In diesem Falle wird die Projektion des Linientriplets *ab* in Fig. 14 schematisch wiedergegeben. Die Linie der flüssigen Phase ist ausgezogen, diejenigen der festen Phasen sind gestrichelt. Tritt aber im *M*—*W*-System ein sehr flaches Eutektikum auf, so daß die Konzentration der flüssigen Phase in der Mitte liegt, dann wird die Projektion des Linientriplets durch Fig. 15 dargestellt. Das Sichschneiden der beiden Linien (für Flüssigkeit und α -Kristalle) in Fig. 15 entspricht einer Kreuzung im Raumdiagramme und hat keine weitere Bedeutung. —

Mit zunehmendem *M*-Gehalt zeigen die Durchschnitte das Minimum in der Schmelzkurve der α -Kristalle zunehmend deutlich. In allen Durchschnitten tritt es bei ca. 25 % *S* auf. Die folgende Tabelle gibt die Temperaturen

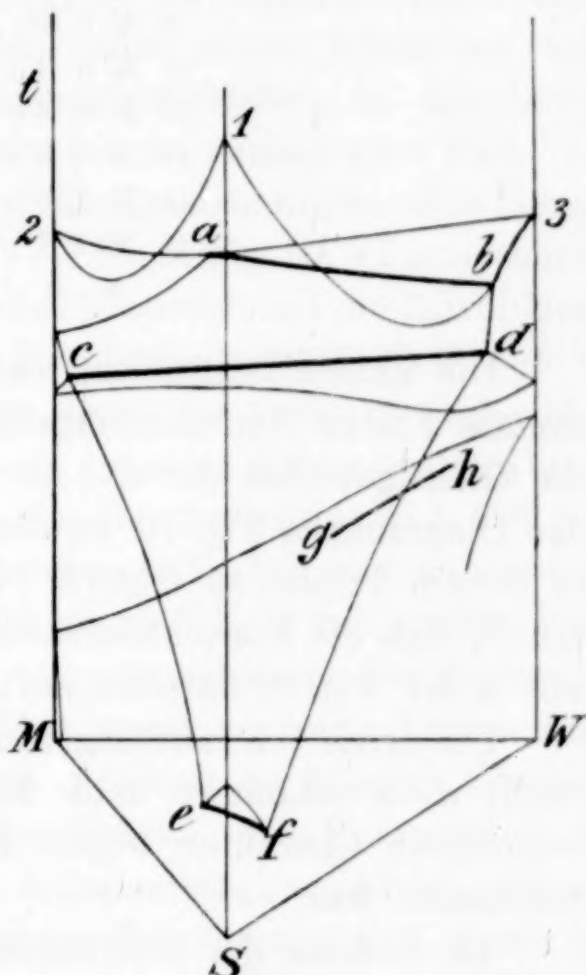


Fig. 13.

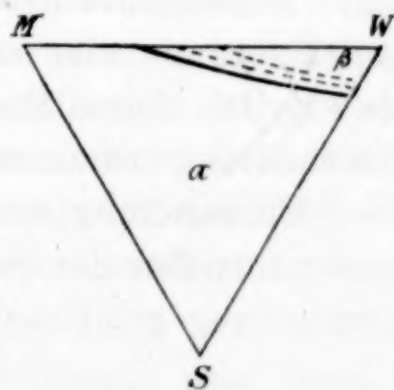


Fig. 14.

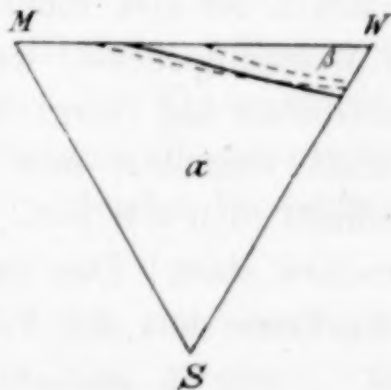


Fig. 15.

dieser Minima, welche eine regelmässig verlaufende Reihe bilden, wenn man die möglichen Fehler bis 2° berücksichtigt. Hieraus ergibt sich, daß die Berührungsebene der Schmelzfläche an der W — S -Seite fast horizontal ist. Ob wirklich ein ternäres Minimum sich vorfindet, war also nicht zu entscheiden. —

W	S	662°
(1 M 9 W)	S	663
(2 M 8 W)		664
(3 M 7 W)		662
(4 M 6 W)		669
(5 M 5 W)		669
(6 M 4 W)		671
(7 M 3 W)		675
(8 M 2 W)		673
(9 M 1 W)		674
M	S	680

Die untere Begrenzung des β -Gebietes bildet fast eine horizontale Fläche (Umwandlungsfläche β — γ). Das Linientriplet cd für die Gleichgewichte der α -, β - und γ -Kristalle ist sehr flach; aus den Diagrammen Fig. 10 ist die Wahrscheinlichkeit eines Maximums in diesem Triplet zu folgern. Ein solches Maximum hat die Eigenschaft, daß die Konzentrationen der drei koexistierenden Phasen (a , b und c der Fig. 9) daselbst auf einer Geraden liegen müssen.¹ —

Die dritte Umwandlungsfläche α — γ trifft mit der Umwandlungsfläche α — ε zusammen unter Bildung eines Linientriplets ef , dessen besonderer Charakter wegen fast horizontalen Verlaufes nicht zu bestimmen war. —

Im Gebiete der γ -Kristalle wurden in einer Reihe von Durchschnitten Wärmetönungen gefunden, welche in der letzteren Spalte der Durchschnittstabellen von (2 M 8 W)— S bis (6 M 4 W)— S verzeichnet sind und in Fig. 10 eingetragen. Sie sind als zu einer Entmischung der γ -Kristalle gehörig gedeutet, ein Teil der ternären Mischkristalle ist also nicht existenzfähig. Hierdurch entsteht eine ternäre Mischungslücke, welche im Raumdiagramm eine scheibenförmige Gestalt hat (vergl. die Durchnitte Fig. 10). Diese Mischungslücke trifft zum Teil mit der γ — δ -Umwandlung zusammen. Im Durchschnitt (6 M 4 W)— S findet die γ — δ -Umwandlung wieder ununterbrochen statt. Das durch das Zusammentreffen der γ — δ -Umwandlungsfläche mit der Fläche der Entmischung gebildete Linien-

¹ GIBBS, *Trans. Conn. Acad.* 3 (1876), 156

triplet ist in Fig. 13 durch gh angegeben. In bezug auf die wirkliche Gestalt eines derartigen Linientriplets und auf die Eigenschaften der Entmischung überhaupt sei auf SCHREINEMAKERS¹ Untersuchungen über die Koexistenz zweier ternären Flüssigkeiten mit Dampf oder dreier ternären Flüssigkeiten verwiesen.

Die Gründe für die Annahme der Entmischung sind: a) Die Wärmetönungen bei der Abkühlung verschiedener Gemische waren zu konstant und in zu gutem Zusammenhang untereinander, um als zufällige Unterkühlungen gedeutet werden zu können. Die Ursache derselben kann nicht das Auftreten einer neuen Kristallart sein, weil die hierdurch bedingten Gleichgewichtsflächen in den Durchschnitten nicht verschwinden könnten wie im vorliegenden Fall. Die Annahme einer Entmischung erklärt die Erscheinungen ohne Zwang. Während im Durchschnitt (6 M 4 W)—S die in Fig. 10, VI gezeichneten Punkte deutlich wahrgenommen wurden (Haltezeit auf der Abkühlungskurve bis 180 Sekunden), war im Durchschnitt (65 M 35 W)—S bei Gemischen mit 5 und 8 % S nichts derartiges mehr zu beobachten. Die Entmischung findet also ihr Ende zwischen diesen beiden Durchschnitten. Die Abkühlungskurven des Durchschnittes (5 M 5 W)—S (Fig. 11) geben ein Bild des beschriebenen Verhaltens: während die γ — δ -Umwandlung sich bei ca. 500° bis zu 3 % S mit grosser Deutlichkeit kund gibt, treten bei 4 % S zwei schwache Verzögerungen in der Kurve auf. Von diesen beiden steigt die zur γ -Entmischung gehörige Verzögerung bei gröfserem S-Gehalt zu höheren Temperaturen und wird hierbei immer deutlicher. Die Temperatur der γ — δ -Umwandlung wird aber durch S-Zusatz stark erniedrigt, während die Deutlichkeit der ihr entsprechenden Verzögerung sich vermindert und diese mit wachsendem S-Gehalt bald verschwindet. Auf den in gröfserem Mafsstabe gezeichneten Original-Abkühlungskurven war der Anfang und das Ende des Entmischungsintervalles deutlicher wahrzunehmen als auf ihrer Reproduktion (Fig. 11).

b) Die optische Untersuchung gab keine Andeutung des Auftretens einer neuen Kristallform im γ -Gebiete, während sich sonst Umwandlungen immer deutlich zeigten. Die Entmischung einer bestimmten Kristallart aber wird Gröfse und Charakter der Doppelbrechung nur qualitativ ändern, was sich der Beobachtung leicht entziehen kann.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **36** (1901), 710—740; **37** (1901), 129—156; **22** (1897), 93—99.

c) Die Tatsache, daß die Anfangsdepression $-\left(\frac{dt}{dx}\right)_0$ der γ - δ -Umwandlung in den Durchschnitten, in der Nähe der Entmischung bei zunehmendem M -Gehalt abnimmt, obgleich diese Depression bei höherem M -Gehalt sehr erheblich ist, ist mit dem Einfluß einer Entmischung binärer Flüssigkeiten auf den Verlauf ihrer Schmelzkurven in Analogie zu bringen. Beim System Salizylsäure-Wasser fand ALEXEJEFF,¹ daß die Schmelzkurve in dem Teil fast horizontal verläuft, in dem eine Entmischung der Salizylsäure-Wasserlösungen in unterkühltem Zustande eintritt. Eine Anzahl ähnlicher Fälle hat auch BÜCHNER² bei Mischungen aus CO_2 mit verschiedenen organischen Substanzen gefunden. Die folgende Tabelle der γ - δ -Anfangsdepressionen weist ein ausgeprägtes Minimum auf, wie auch aus Fig. 10 ersichtlich.

$W S$	7.8	$(5 M 5 W) S$	4.0
$(1 M 9 W) S$	6.6	$(6 M 4 W) S$	21.0
$(2 M 8 W) S$	7.0	$(7 M 3 W) S$	sehr groß
$(3 M 7 W) S$	4.0	$(8 M 2 W) S$	"
$(4 M 6 W) S$	2.5	$(9 M 1 W) S$	"
		$M S$	600

Auf thermischem Wege wurde ermittelt und auf optischem Wege bestätigt gefunden, daß bei der Kristallisation aus der Schmelze der Na_2SO_4 - Na_2MO_4 -Gemische sich eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden, und daß die binären Systeme Na_2MO_4 - Na_2WO_4 und Na_2WO_4 - Na_2SO_4 je zwei Reihen von Mischkristallen, die untereinander im Verhältnis der Isodimorphie stehen, ergeben. In den Schmelzkurven der drei binären Systeme tritt je ein Minimum auf.

Durch das Verhalten der drei Salze in den binären Systemen ist die Isomorphie der verschiedenen heteromorphen Formen derselben in bezug auf Mischbarkeit festgestellt worden und entsprechend dieser die Bezeichnung der verschiedenen heteromorphen Formen gewählt.

Aus den ternären Schmelzen scheiden sich zwei Reihen ternärer Mischkristalle aus, eine ternäre Mischungslücke erstreckt sich über die Schmelzfläche. Die Umwandlungerscheinungen im ternären System entsprechen denjenigen in den drei binären Systemen.

¹ *Ann. d. Phys. u. Chem.* **21** (1886), 306—338.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 565—688.

In einem eng begrenzten Gebiete der ternären γ -Mischkristalle wurden Erscheinungen beobachtet, welche als eine Entmischung dieser Mischkristalle gedeutet wurden.

Schließlich spreche ich Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN meinen herzlichen Dank aus für das freundliche Interesse, das er mir bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung gezeigt und für die vielen, wertvollen Ratschläge, welche ich von ihm empfangen durfte.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1906.

Die Löslichkeit von Stickoxyd und Luft in Schwefelsäure.

Von

O. F. TOWER.

Nach der LUNGESchen Methode¹ für die Bestimmung von Nitriten und Nitraten mißt man die Menge Stickoxyd, welche in Freiheit gesetzt wird, indem man die betreffenden in Schwefelsäure gelösten Substanzen mit Quecksilber im LUNGESchen Nitrometer schüttelt. Die Methode ist auch häufig angewendet worden, um NO bzw. NO₂ zu bestimmen.² Diese mit Luft gemischten Gase werden zuerst durch Schwefelsäure absorbiert, und dann im Nitrometer behandelt, gerade wie oben angedeutet. Die Genauigkeit der Methode hängt grofsenteils von der Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure ab. In der Literatur gibt es nur wenige Angaben über diesen Gegenstand, und zwar beziehen sie sich hauptsächlich auf konzentrierte Schwefelsäure. LUNGE³, der sein Nitrometer als Absorptiometer benutzte, fand, dafs 0.035 ccm NO sich in 1 ccm 98 %iger Schwefelsäure, und 0.017 ccm sich in 1 ccm 60 %iger lösten. Da diese letztere Säure aus einem Gemisch von der ersten und Wasser zu gleichen Volumen besteht, schliesst LUNGE, dafs die Menge Stickoxyd, welche durch verdünnte Schwefelsäure absorbiert wird, direkt proportional dem Volum der Säure im Gemisch ist. In dem NERNSTschen Laboratorium⁴ ist der Löslichkeitskoeffizient des Stickoxyds in konzentrierter Schwefelsäure gleich 0.03 gefunden worden, ein Wert, der mit dem LUNGESchen gut übereinstimmt. Ferner gibt JELLINEK⁵ an, dafs nach von ihm vor-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11** (1878), 434.

² *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 211 u. 229; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 2945.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18** (1885), 1391.

⁴ *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 219.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 236.

genommenen Versuchen die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure von einer Konzentration zwischen 80 % und 90 % eine so geringe ist, daß sie vernachlässigt werden kann.

Diese Angaben genügen zu zeigen, daß Stickoxyd sich in Schwefelsäure nicht sehr viel löst. Die Sache ist aber von einer solchen Wichtigkeit, daß sie eine vollständigere Untersuchung mit Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen verdient. Deshalb ist die folgende Arbeit unternommen worden.

Die benutzte Methode war die BUNSENSche¹. Sie besteht darin, daß man das Gas in einem Absorptionsrohre (BUNSENSchen Eudiometer) über Quecksilber auffängt, das Lösungsmittel hinzuläfst, und dann schüttelt, bis das Volum des Gases konstant bleibt. Das gewöhnliche BUNSENSche Absorptiometer konnte nicht angewendet werden, weil die Schwefelsäure die metallischen Teile des Apparates angreifen würde. Der von mir benutzte Apparat bestand deshalb hauptsächlich aus einem Absorptionsrohre und zwei Quecksilberbädern, das eine flach, das andere ziemlich tief. Das Absorptionsrohr war ein in Millimeter geteiltes Eudiometer von 500 mm Länge. Das Eudiometer stand im seichten Quecksilberbade, während das Gas bzw. die Schwefelsäure eingeleitet wurde; und darauf wurde es ins tiefe Bad gebracht, um das Volum des Gases bei einem dem atmosphärischen möglichst nahen Drucke messen zu können.

Das Stickoxyd wurde nach der Methode von EMICH² dargestellt. In einen Kolben von ungefähr 300 ccm Kapazität wurden 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 8 g Natriumnitrit und etwas Quecksilber gebracht. Wenn man schüttelt, entsteht ein regelmäßiger Strom des Gases, welches, wenn es über Kali und durch Schwefelsäure geleitet worden ist, vollständig rein ist.

Die benutzte Schwefelsäure war die „chemisch reine“. Sie wurde nochmals destilliert, und nur die mittleren Fraktionen wurden aufbewahrt. Bei 15° war ihr spezifisches Gewicht 1.84, so daß sie als 98 % ige Säure gelten darf; sie wird hiernach so genannt werden. Die Säuren anderer Konzentrationen wurden aus dieser 98 % igen Säure durch Verdünnen mit destilliertem Wasser erhalten. Die Schwefelsäure muß natürlich von Luft ganz befreit werden, bevor man sie im Absorptiometer anwenden darf. Zu diesem Zwecke kocht man in einer Pipette bei vermindertem Drucke eine passende

¹ Siehe seine „Gasometrische Methoden“.

² *Monatshefte f. Chemie* 13 (1892), 73.

Menge Säure, ungefähr 25 ccm. Nach 10—15 Minuten Kochen schmilzt man die abgezogene Spitze der Pipette mit dem Gaslötrohr ab. Die Pipette, die 50 ccm Inhalt hatte, wurde derart konstruiert, daß man die Spitzen der beiden Enden unter Quecksilber abbrechen, und die darin enthaltene Schwefelsäure ins Absorptionsrohr einbringen konnte.

Während des Kalibrierens des Absorptionsrohres stand es natürlich aufrecht mit dem offenen Ende nach oben gerichtet, während der Absorptionsversuche aber stand es umgekehrt; daher muß man, um das Volum richtig zu bestimmen, zur Ablesung des Meniskus eine Korrektion anbringen. Diese beträgt nach BUNSEN 0.4 mm^1 für ein Rohr, dessen Durchmesser 17 mm ist. Versuche wurden mit trockener Luft zuerst in Berührung mit Quecksilber und darauf in Berührung mit Schwefelsäure ausgeführt, um zu finden, wie weit die abgelesenen Luftvolumen übereinstimmen. Die Säure war natürlich schon mit Luft gesättigt worden. Man sieht aus der folgenden Tabelle, daß das Luftvolum gleich herausfällt, wenn der Quecksilbermeniskus mit dem oben angegebenen Wert korrigiert wird, daß der Schwefelsäuremeniskus aber keine Korrektion bekommt.

Das auf 0° und 760 mm reduzierte Luftvolum.

Über Quecksilber	Über Schwefelsäure
Ablesung durch Addition von 0.4 mm korrigiert	Ablesung nicht korrigiert
4.08 ccm	4.08 ccm
4.75 „	4.76 „
18.02 „	18.00 „
4.03 „	4.02 „
4.40 „	4.40 „

Das Verfahren bei einem Absorptionsversuch war das folgende. Das Absorptionsrohr wurde mit trockenem Quecksilber gefüllt. Die Luftblasen, welche sich dabei an die Glaswand anlegten, wurden sehr sorgfältig entfernt. Ein Vorrat trockenen Quecksilbers wurde in einem Scheidetrichter unter Schwefelsäure aufbewahrt, so daß es nach Belieben abgelassen werden konnte. Das Absorptionsrohr wurde zuerst in die flache Quecksilberwanne gebracht und 4 bis 8 ccm Stickoxyd eingeleitet. Darauf wurde es ins tiefe Quecksilberbad übergeführt, so daß die zwei Quecksilberoberflächen nahe zusammen lagen, und die Ablesungen, welche zur Messung und Re-

¹ Siehe Gasometrische Methoden.

duktion des Gasvolums nötig sind, wurden vollführt. Dann wurde das Rohr in das flache Bad zurückgestellt, und die Schwefelsäure aus der Kochpipette unter dem Quecksilberspiegel der Quecksilberwanne zu dem Gase hinzugelassen. Nun wurde das Absorptionsrohr mit einem Gummistopfen verschlossen, und darauf durch Ab- und Aufkehren derart geschüttelt, daß keine Säure in Berührung mit dem Gummistopfen kam. Dann wurde das Rohr wieder ins tiefe Quecksilberbad hineingebracht und nach einer Stunde wurden die nötigen Ablesungen vollführt. Dieses Schütteln und Ablesen wurde so lange wiederholt, bis keine Volumveränderung am Gase mehr wahrnehmbar war.

Das folgende Beispiel mit Stickoxyd und 98%iger Schwefelsäure zeigt die nötigen Ablesungen und erhellt die Berechnung des Löslichkeitskoeffizienten.

Ablesungen:

Vor der Absorption		Nach der Absorption
Oberes Schwefelsäureniveau im Absorptionsrohre	—	35.9 mm
Quecksilberniveau im Absorptionsrohre	41.1 mm	166.0 mm
Quecksilberniveau im Bade	101.2 mm	171.5 mm
Temperatur des Absorptionsrohres	20.2°	18.5°
Barometerstand	735.3 mm	740.0 mm
Temperatur des Barometers	23.0°	18.4°

Reduktion dieser Ablesungen:

Vor der Absorption	
Höhe der Quecksilbersäule im Absorptionsrohre	64.9 mm
Dieselbe auf 0° reduziert	64.7 mm
Auf 0° reduzierter Barometerstand	732.4 mm
Auf 0° reduzierter Druck des Gases	667.7 mm
Höhe der Gassäule (mit Meniskuskorrektion)	41.5 mm
Gasvolum bei 20.2° und 667.7 mm	7.63 ccm
Gasvolum auf 18.5° und 760 mm reduziert	6.66 ccm

Nach der Absorption	
Höhe der Schwefelsäuresäule	130.1 mm
Dieselbe auf Quecksilberdruck bei 0° reduziert	17.6 mm
Höhe der Quecksilbersäule	5.5 mm
Dem Barometer entgegengesetzter Druck, 0°	23.1 mm
Auf 0° reduzierter Barometerstand	737.7 mm
Auf 0° reduzierter Druck des Gases	714.6 mm
Höhe der Gassäule (keine Meniskuskorrektion)	35.9 mm
Gasvolum bei 18.5° und 714.6 mm	6.46 ccm
Gasvolum bei 18.5° und 760 mm	6.08 ccm

Berechnung des Löslichkeitskoeffizienten

Das bei 18.5° und 714.6 mm absorbierte Gasvolum	0.58 ccm
Volum der angewandten Schwefelsäure	27.22 ccm
Löslichkeitskoeffizient	$\frac{0.50}{27.22} = 0.0213$
Derselbe auf 760 mm reduziert	0.0227

Der letzte Wert der Tabelle ist unter der Annahme berechnet, daß die absorbierte Gasmenge dem Druck direkt proportional ist (das HENRYsche Gesetz). Weitere Versuche zeigten, daß überhaupt keine konstanten Löslichkeitskoeffizienten mit 98 %iger Schwefelsäure bei Gegenwart von Stickoxyd erhalten werden können. Unter diesen Umständen scheint konzentrierte Schwefelsäure das Quecksilber anzugreifen. Es löst sich langsam und fortwährend auf, und dabei wird die Schwefelsäure reduziert und nach und nach verschwindet etwas Stickoxyd, so daß das Gasvolum immer kleiner und kleiner wird. Diese Erscheinung dauerte manchmal acht Tage oder länger, und als das Absorptionsrohr endlich aufgemacht wurde, roch der Inhalt stark nach schwefeliger Säure. Schwefelsäure, die schon mit Merkurossulfat gesättigt war, verhält sich ganz ähnlich; d. h., in Gegenwart von Stickoxyd löst sie noch mehr Quecksilber auf. Als dann 98 %ige Säure angewendet wurde, schwankten die berechneten Werte des Löslichkeitskoeffizienten also von 0.0227 bis 0.147. Konzentrierte Schwefelsäure sollte daher im LUNGEschen Nitrometer nie benutzt werden.

Bei Versuchen mit weniger konzentrierter Schwefelsäure habe ich die obenbeschriebenen Erscheinungen nicht bemerkt. Mit 90 %iger Säure lösen sich zwar minimale Mengen Quecksilber auf (0.0035 g per 100 ccm Säure). Dies scheint aber die Löslichkeit des Stickoxyds nicht zu beeinflussen. Mit noch verdünnteren Schwefelsäuren wird keine meßbare Menge Quecksilber bei 18° aufgelöst. Bei diesen sämtlichen Versuchen mit verdünnten Säuren wurde das Gasvolum konstant nach dem dritten oder vierten Schütteln. Bei jedem Schütteln wurde das Absorptionsrohr 30—40 mal ab- und aufgekehrt.

Der Gehalt der angewandten verdünnten Schwefelsäuren mit ihren spezifischen Gewichten und mit den dazu gehörigen Tensionen des Wasserdampfes ist in der folgenden Tabelle angegeben. Bei der Reduktion des Gasvolums in den Versuchen mit den verdünnten Säuren wurde die Tension des Wasserdampfes in Rechnung gezogen.

Gewichtsprozent Säure	Spez. Gew. bei 15°	Tension des Wasserdampfes
90	1.820	0.1 mm
80	1.733	0.4
70	1.616	1.5
60	1.503	3.1
50	1.399	6.2

Die in diesen verdünnten Säuren gefundenen Löslichkeitskoeffizienten des Stickoxyds folgen. Sämtliche Versuche wurden bei einer Zimmertemperatur von $18^{\circ} \pm 1$ ausgeführt.

Konzentration der Säure	Druck auf dem Gase	Bei diesem Druck gef. Koeffizienten	Dieselben auf 760 mm reduz.	Durchschnitt dieser Werte
90 %	710 mm	0.0200	0.0214	
	727	0.0161	0.0168	0.0193
	728	0.0188	0.0196	
80	725	0.0118	0.0123	
	718	0.0113	0.0120	0.0117
	725	0.0102	0.0107	
70	718	0.0102	0.0108	
	714	0.0115	0.0122	0.0113
	715	0.0102	0.0108	
60	728	0.0111	0.0116	
	720	0.0113	0.0119	0.0118
	721	0.0114	0.0120	
50	722	0.0120	0.0126	
	708	0.0108	0.0116	0.0120
	714	0.0111	0.0118	

Man sieht, daß die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure, deren Konzentration zwischen 50 % und 80 % liegt, ungefähr konstant ist. Da der herrschende atmosphärische Druck gewöhnlich kleiner ist als 760 mm, würden wahrscheinlich bei Versuchen mit dem LUNGESchen Nitrometer etwas kleinere Werte der Löslichkeitskoeffizienten gelten, als die der letzten Spalte. Die Werte sind aber so gering, daß bei derartigen Versuchen, wenn man nicht zu große Mengen einer Säure anwendet, die noch verdünnter als 90 % ist, die Löslichkeit des Stickoxyds vernachlässigt werden kann.

Bei meiner Arbeit¹ über die Einwirkung von Stickstoff auf Wasserdampf, in welcher die gefundene Menge Stickoxyd sehr gering war, hätte ein Fehler wegen der Löslichkeit des Stickoxyds relativ

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 2945.

viel ausgemacht. Da aber höchstens 6 ccm 82 % iger Schwefelsäure angewendet wurde, zeigen die oben angegebenen Resultate, daß dieser Fehler weniger als 0.1 ccm NO betrug.

Da es bei dieser zur Bestimmung des Stickoxyds benutzten Methode unter gewissen Umständen möglich ist, daß der in der angewandten Schwefelsäure gelöste Sauerstoff der Luft nachteilig wirken könnte, wurde auch die Löslichkeit der Luft in Schwefelsäure bestimmt. Versuche, die den vorigen mit Stickoxyd ganz ähnlich waren, wurden daher mit trockener kohlensäurefreier Luft ausgeführt. Im Gegensatz zu dem Verhalten des Stickoxyds mit 98 % iger Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber fand ich, daß Luft eine konstante Löslichkeit in Säure dieser Konzentration zeigte. Die Durchschnitte der mit den Säuren von verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte des Löslichkeitskoeffizienten sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Konzentration der Säure	Löslichkeitskoeffizient bei 18° u. 760 mm
98 %	0.0173
90	0.0107
80	0.0069
70	0.0055
60	0.0059
50	0.0076

Wie man sieht, ist Luft sehr viel weniger löslich in Schwefelsäure von ähnlicher Konzentration als Stickoxyd. Ein Minimum der Löslichkeit der Luft scheint bei einer Konzentration von 70 % zu liegen. Bei Stickoxyd wurde das Minimum der Löslichkeit auch bei derselben Konzentration gefunden, aber da war es so wenig ausgeprägt, daß es sehr wohl zufällig sein könnte.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind:

Bei der Bestimmung von Nitriten, Nitraten oder Oxyden des Stickstoffs nach der LUNGESchen Methode ist die Löslichkeit des Stickoxyds in Schwefelsäure von einer Konzentration unter 90 % zu gering, um einen Fehler zu verursachen, wenn nur nicht mehr als 10 ccm Säure angewendet wird.

Die Löslichkeit der Luft in Schwefelsäure ist auch zu klein, um nachteilig zu wirken.

Schwefelsäure von 70 % iger Konzentration ist am besten für diese Bestimmung.

Cleveland, Ohio, U. S. A., 15. Juni 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1906.

Revision des Atomgewichtes vom Brom.

Von

GREGORY PAUL BAXTER.¹

In zahlreichen Untersuchungen aus diesem Laboratorium über das Atomgewicht gewisser Metalle, bei denen die Metallbromide zuerst gegen reinstes Silber titriert und dann das gefällte Silberbromid gesammelt und gewogen wurde, hat das Verhältnis zwischen dem bei den Titrationen verbrauchten Silber und dem erhaltenen Silberbromid Daten geliefert, aus denen das Atomgewicht des Broms berechnet werden kann. Außerdem wurde bei allen diesen Untersuchungen als Prüfung für die Reinheit des Silbers und des Broms Silberbromid aus direkt gewogenen Mengen von Silber und überschüssigem Ammoniumbromid oder Bromwasserstoff synthetisch hergestellt. Eine Reihe dieser Resultate ist bereits von RICHARDS² gesammelt und diskutiert worden. Trotzdem werden sie in der folgenden Tabelle zusammen mit einigen neueren Bestimmungen aufgeführt werden.

(S. Tabelle 1, S. 390.)

Aus dem ersten Verhältnis ergibt sich das Atomgewicht des Broms bezogen auf Silber = 107.930 zu 79.956; aus dem zweiten zu 79.955.

Ganz neuerdings wurde bei Versuchen, wo Silberjodid zuerst in einem Strom von Luft und Brom bis zur völligen Vertreibung des Jods und dann in einem Strom von Chlor zur Vertreibung des Broms erhitzt war, das Verhältnis von Silberbromid zu Silberchlorid sechsmal bestimmt. Hieraus berechnete sich das Atomgewicht des Broms zu 79.953³, wenn das Atomgewicht des Chlors zu 35.473 angenommen wird⁴.

¹ Aus den *Proc. Amer. Acad.* 42 ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² *Proc. Amer. Phil. Soc.* 43 (1904), 119.

³ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 41 (1905), 82.

⁴ RICHARDS and WELLS, Publications of the Carnegie Institution, No. 28 (1905).

Tabelle 1.

Indirekte Bestimmungen.

	Analy- siertes Bromid	Zahl der Versuche	Analytiker	Veröffentlicht:	Verhältnis $\frac{\text{Ag}}{\text{AgBr}}$
1	BaBr ₂	Letzte 7	RICHARDS	<i>Proc. Am. Acad.</i> 28, 28	57.444
2	SrBr ₂	7	„	Ebend. 30, 389	57.444
3	ZnBr ₂	1	„	Ebend. 31, 178	57.445
4	NiBr ₂	7	CUSHMANN	Ebend. 33, 111	57.444
5	CoBr ₂	Letzte 5	BAXTER	Ebend. 33, 127	57.446
6	UBr ₄	3	MERIGOLD	Ebend. 37, 393	57.447
7	CsBr	3	ARCHIBALD	Ebend. 38, 466	57.444
8	FeBr ₂	2	BAXTER	Ebend. 39, 252	57.443
9	CdBr ₂	8	HINES	<i>Journ. Am. Ch. Soc.</i> 28, 783	57.444
10	MnBr ₂	13	„	Noch nicht veröffentlicht	57.444

Mittel, bewertet nach der Zahl der Versuche: 57.4443

Direkte Bestimmungen.

11	HBr	2	RICHARDS	<i>Proc. Am. Acad.</i> 28, 17. 18	57.445
12	NH ₄ Br	1	„	Ebend. 30, 380	57.446
13	HBr	2	„	Ebend. 31, 165	57.444
14	NH ₄ Br	1	CUSHMANN	Ebend. 33, 106	57.445
15	NH ₄ Br	1	BAXTER	Ebend. 33, 122	57.444
16	NH ₄ Br	2	„	Ebend. 34, 353	57.447
17	NH ₄ Br	3	„	Ebend. 39, 250	57.444
18	NH ₄ Br	1	HINES	Noch nicht veröffentlicht	57.443

Mittel, bewertet nach Zahl der Bestimmungen: 57.4447

Diese Werte für Brom sind genau mit den Werten von STAS¹ in Übereinstimmung. STAS titrierte bei seinen Versuchen gewogene Mengen von reinem Silber und Brom gegeneinander, sammelte dann das entstehende Silberbromid und brachte es zur Wägung. Von den vier nach der ersten Methode erhaltenen Resultaten ist das eine zu verwerfen, weil das Brom nach seinen eigenen Angaben nicht sorgfältig getrocknet war. Die anderen drei Werte 79.959, 79.961 und 79.960 liefern einen Mittelwert von 79.960. Aus dem Gewicht des Silberbromids wurden vier Werte erhalten, 79.950, 79.952, 79.955 und 79.957 mit einem Mittelwert von 79.954.

MARIGNAC² bestimmte gleichfalls das Verhältnis von Silber zu

¹ *Oeuvres Completes* 1, 603.

² *Oeuvres Completes* 1, 81.

Silberbromid und fand etwas niedrigere Resultate: 79.959, 79.941, 79.952, im Mittel 79.950.

SCOTT¹ erhielt bei seinen Analysen des Ammoniumbromids sechs Werte aus demselben Verhältnis, die zwischen 79.936 und 79.948 schwankten und einen Mittelwert von 79.943 ergaben. Eins von seinen Resultaten ist hierbei verworfen, da das verwendete Silber sicher nicht rein war.

DUMAS² fand durch Erhitzen von Silberbromid im Chlor die Werte 80.06, 79.89 und 79.96.

Bei der Berechnung des Atomgewichtes des Broms aus diesen Zahlen wurde immer großes Gewicht auf die STASSCHEN Bestimmungen gelegt und der Wert 79.955 als der wahrscheinliche für die fragliche Konstante angenommen. Sicherlich muß auch, wie RICHARDS³ gezeigt hat, der wahre Wert zwischen 79.95 und 79.96 liegen. CLARKE berechnet aus den verschiedenen Bestimmungen vor SCOTT den Mittelwert 79.949.⁴

In bezug auf die Reinheit der bei den früheren Untersuchungen benutzten Materialien besteht ziemliche Unsicherheit. RICHARDS und WELLS⁵ haben bereits erschöpfend die verschiedenen Methoden zur Darstellung von reinem Silber untersucht und dabei gefunden, daß es zwar eine verhältnismäßig einfache Sache ist, das Material von metallischen Verunreinigungen zu befreien, daß es jedoch Schwierigkeiten macht, die gasförmigen Verunreinigungen vollständig zu entfernen. Sauerstoff kann am besten durch Schmelzen in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoffgas oder durch längeres Schmelzen im Vakuum beseitigt werden.⁶ Ein Schiffchen aus Kalk ist die beste Unterlage für das Silber während des Schmelzens.

Bei den meisten der auf S. 390 zusammengestellten Versuche bestand eine der letzten Operationen bei der Reinigung des Silbers darin, daß die elektrolytisch erhaltenen Kristalle auf Kalk — in manchen Fällen im Vakuum — geschmolzen wurden. Doch wurde nicht für längeres Schmelzen gesorgt. Das nach diesem Verfahren hergestellte Silber enthält, wie RICHARDS und WELLS fanden, Spuren

¹ *Journ. Chem. Soc. Trans.* **79** (1901), 147.

² *Ann. Chem. Pharm.* **113** (1860), 20.

³ *Proc. Amer. Phil. Soc.* **43** (1904), 119.

⁴ A Recalculation of Atomic Weights, Smith. Misc. Coll., 1897.

⁵ Publications of the Carnegie Institution, No. 28, 16.

⁶ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **39** (1903), 249.

von Sauerstoff, die von dem Silbernitrat herkommen, das in den elektrolytisch gewonnenen Kristallen eingeschlossen bleibt.

RICHARDS und WELLS zeigten auch bereits, daß STAS' Silber wenigstens $\frac{1}{100}\%$ Verunreinigung enthielt, da es $\frac{1}{100}\%$ weniger Silberchlorid ergab, als ihr reinstes Silber.¹ SCOTTS Silber war in drei Fällen nur in Wasserstoff erhitzt und nicht geschmolzen, während es in zwei Fällen vor dem Gebläse auf Calciumphosphat geschmolzen wurde. Nur bei einem Versuch hatte er das Metall auf Kalk geschmolzen. Einzelheiten über die Reinigung des Silbers sind von MARIGNAC nicht angegeben.

Auch das Brom kann nur mit einigen Schwierigkeiten von seinen Verunreinigungen befreit werden. Die in unserem Laboratorium gesammelten Erfahrungen haben gezeigt, daß Chlor sehr zweckmäÙig durch Destillation oder Fällung des Broms aus einer Bromidlösung entfernt werden kann. Eine Destillation ist jedoch zur vollständigen Entfernung des Chlors nur dann hinreichend, wenn die Substanz von Anfang an ziemlich rein war. Wiederholt man jedoch die Operation, indem man einen Teil des gereinigten Produktes in Bromid überführt und das verbleibende Brom in dem verhältnismäÙig reinen Bromid löst, so ist das Chlor so vollständig entfernt, daß weitere Wiederholungen dieses Verfahrens keinen merklichen Einfluß ausüben.² Das Jod kann leicht entfernt werden durch Umwandlung des Broms in Bromwasserstoff oder ein lösliches Bromid und Kochen der Lösung mit einer geringen Menge Brom. Hierbei ist es zweckmäÙig, die Operation mehrfach zu wiederholen, da die Reaktion zwischen Brom und Jodion ebenso wie die zwischen freiem Chlor und Bromion zweifellos unvollständig ist.

Der gröÙere Teil der auf S. 390 zusammengestellten Versuche wurde mit einem Brom ausgeführt, das unter gebührender Berücksichtigung dieser VorsichtsmaÙregeln hergestellt worden war. Von den früheren Chemikern scheint STAS der einzige gewesen zu sein, der hinreichende Sorgfalt auf die Beschaffung reinen Broms verwendet hat. Er entfernte das Jod durch mehrfaches Ausschütteln des Kaliumbromids mit freiem Brom und Schwefelkohlenstoff. Sodann destillierte er im Verlaufe der weiteren Reinigung das Brom zweimal aus einer Bromidlösung. MARIGNACS Reinigungsverfahren

¹ l. c. S. 62.

² Hierauf haben bereits RICHARDS und WELLS hingewiesen, *Proc. Amer. Acad.* 41 (1906), 440.

bestand allein in der Kristallisation von Bariumbromat, während SCOTT nur die Bromwasserstoffsäure destillierte.

Von den bei diesen früheren Bestimmungen verwendeten Methoden ist die Analyse der Metallhalogenide am wenigstens für den Zweck geeignet, weil die Gefahr eines Einschlusses von Metallsalzen durch das gefällte Silberbromid vorliegt. Dafs tatsächlich ein solcher Fehler bis zu einem gewissen Grade auftritt, ergibt sich aus der Tatsache, dafs der Durchschnitt der „indirekten“ Bestimmungen etwas höher ist als der Mittelwert aus den „direkten“ Bestimmungen. Wenn Silberbromid durch Ammoniumbromid oder Bromwasserstoff gefällt wird, so können Ammoniumsalze oder freie Säure leicht durch Schmelzen des Bromids entfernt werden. Diese Mafsregel wurde bei den meisten der Bestimmungen auf S. 390 ergriffen; — sie ist absolut notwendig für die vollständige Entfernung des Wassers aus dem Salz. STAS und MARIGNAC schmolzen beide das Silberbromid bei ihren Synthesen, SCOTT dagegen unterliefs diese Operation, indem er das Salz nur bei 180° trocknete. SCOTTS Feststellung, dafs der Gewichtsverlust beim Schmelzen des bei 180° getrockneten Silberbromids auf Gegenwart von Asbest zurückzuführen ist, wird durch die weiter unten mitgeteilten Versuche widerlegt, bei denen sich zeigt, dafs der Verlust beim Schmelzen bis zu $\frac{1}{100}$ % vom Silberbromid beträgt, welches in ähnlicher Weise getrocknet wurde und fast völlig frei von Asbest war.

Aus dieser kurzen Diskussion der wichtigeren Fehler, die die früheren Bestimmungen des Atomgewichtes von Brom beeinflusst haben können, ergibt sich, dafs über den wahren Wert dieser Konstanten noch eine gewisse Unsicherheit herrscht. In der Hoffnung, weitere Aufklärung über diesen Gegenstand erhalten zu können, führte ich nach zwei der oben erwähnten Methoden Versuche aus, wobei besonderes Gewicht auf die völlige Reinheit der Materialien und auf Vermeidung der bekannten möglichen Fehler bei den Versuchsmethoden gelegt wurde.

Die beiden gewählten Verfahren — Synthese von Bromsilber aus einer gewogenen Menge Silber und Umwandlung des Bromsilbers in Silberchlorid — sind bereits in diesem Laboratorium¹ geprüft worden und haben sich als wenigstens ebenso zufriedenstellend, wie irgendwelche anderen Methoden erwiesen.

¹ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 40, 419; 41, 73. — RICHARDS and WELLS, *Publications of the Carnegie Institution*, No. 28.

Reinigung der Materialien.

Brom. Bei der Reinigung des Broms für diese Untersuchung wurden die auf S. 392 dieser Mitteilung dargelegten Prinzipien berücksichtigt. In einigen Fällen wurde jedoch das Reinigungsverfahren wiederholt, um Sicherheit zu gewinnen, daß weitere Reinigung keinen Einfluß ausüben könne.

Probe I wurde zuerst vollständig in Calciumbromid gelöst, welches aus einem Drittel des ursprünglichen Materiales mit Hilfe von Kalk und Ammoniak hergestellt war, und dann aus der Lösung destilliert. Das Produkt wurde mit seinem mehrfachen Volumen Wasser bedeckt und durch reinen Schwefelwasserstoff in Bromwasserstoff verwandelt. Der Schwefelwasserstoff war aus Ferrosulfid mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Nach der Filtration von gefälltem Schwefel und Schwefelbromid wurde die Säure unter gelegentlichem Zusatz von geringen Mengen Kaliumpermanganat zur Entfernung des Jodes gekocht. Schließlich wurde die verbleibende Bromwasserstoffsäure mit einer äquivalenten Menge von kristallisiertem Permanganat erhitzt und das Brom in einem mit Eis gekühlten Kolben aufgefangen.

Probe II wurde zuerst durch roten Phosphor und Wasser in Bromwasserstoff verwandelt und die Säure dann mit überschüssigem Brom gekocht und hierauf destilliert. Nach Zusatz einer äquivalenten Menge Permanganat wurde das freigemachte Brom von der Lösung durch Destillation getrennt. Ungefähr ein Viertel des Produktes verwandelte man sodann durch Ammoniak und chlorfreien Kalk in Calciumbromid, löste die verbleibenden drei Viertel in dem Calciumbromid und destillierte. Noch eine dritte Destillation aus Bromidlösung wurde ausgeführt, indem das Produkt der zweiten Destillation durch Schwefelwasserstoff reduziert und dann die entstehende Bromwasserstoffsäure mit reinstem umkristallisiertem Kaliumpermanganat oxydiert wurde, nachdem die Säure verschiedentlich mit kleinen Mengen Permanganat zur Entfernung des Jods gekocht war.

Probe III wurde hergestellt durch Überführung eines Teiles von Probe II in Calciumbromid und Destillation des Restes von Probe II aus der Lösung dieses Bromids.

Bei Probe IV wurde die Reduktion zu Bromwasserstoff durch Schwefelwasserstoff und die Oxydation der Bromwasserstoffsäure mit reinem Permanganat viermal wiederholt. Nach jeder Reduktion

wurde die Bromwasserstoffsäure zur Entfernung des Jods mit freiem Brom gekocht.

Probe V war dreimal mit Schwefelwasserstoff reduziert und mit Kaliumpermanganat oxydiert worden. Ein Viertel dieses Produktes wurde in Calciumbromid verwandelt, der Rest in diesem Calciumbromid gelöst und destilliert.

Es war also Probe I zweimal, Probe II dreimal und Probe III, IV und V viermal aus Bromidlösung destilliert worden.

Kurz vor dem Gebrauch wurde jede Probe destilliert und durch langsamen Zusatz von überschüssigem frisch destillierten Ammoniumhydroxyd in Ammoniumbromid verwandelt. Die Lösung wurde dann zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks gekocht.

Silber. Es wurden verschiedene Silberproben verwendet, von denen einige bereits bei Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium benutzt worden waren und sich dabei als sehr rein erwiesen hatten. Wegen der Einzelheiten des Reinigungsverfahrens müssen die erwähnten Abhandlungen nachgesehen werden.

Probe A wurde bei einer Bestimmung des Atomgewichtes von Jod verwendet.¹ Sie war zweimal als Chlorid gefällt und einmal elektrolysiert worden.

Probe B wurde bei Versuchen über das Atomgewicht des Jods² und Mangans³ benutzt. Sie war einmal als Chlorid gefällt, einmal elektrolysiert und schliesslich als Metall durch Ammoniumformiat gefällt worden.

Probe C wurde gleichfalls bei der Bestimmung des Atomgewichtes von Mangan verwendet und durch siebenmaliges Umkristallisieren von Silbernitrat aus Salpetersäure und fünfmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Schliesslich wurde das Silbernitrat durch Ammoniumformiat reduziert.

Probe D war für die Bestimmung des Atomgewichtes von Kadmium⁴ und Mangan hergestellt durch eine Fällung als Chlorid, eine Fällung mit Ammoniumformiat und eine Elektrolyse.

Probe E wurde zuerst teilweise durch Fällung als Chlorid gereinigt, teilweise durch Fällung mit Ammoniumformiat. Das Material wurde dann vereinigt und zweimal elektrolysiert.

¹ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 40 (1904), 420.

² BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 41 (1905), 79.

³ BAXTER u. HINES, Die Arbeit wird demnächst veröffentlicht werden.

⁴ BAXTER and HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 772.

In allen Fällen wurden die elektrolytisch abgeschiedenen Kristalle in einem Schiffchen von reinstem Kalk in einem Porzellanrohr, durch welches elektrolytisch entwickelter Wasserstoff strömte, geschmolzen. Nachdem die Silberstückchen mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und bei 200° getrocknet waren, wurden sie in Stücke von 4—8 g entweder auf dem Ambos mit einem sauberen Meißel oder mit einer feinen Säge zerteilt. Die letztere Methode wurde bei den Proben *D* und *E* angewendet, weil es sich zeigte, daß es leichter war, in diesem Fall das Silber von der oberflächlichen Verunreinigung durch Anätzen mit Salpetersäure zu befreien, als bei Benutzung eines Meißels. Der Reinigungsprozeß mit Salpetersäure wurde wiederholt, bis die so erhaltene Lösung nach der Fällung mit Salzsäure und dem Eindampfen sich als eisenfrei erwies. Daß jede Spur Eisen auf diese Weise entfernt werden konnte, ergab sich daraus, daß beim Prüfen der verdampften Filtrate bei mehreren Analysen, die später aufgeführt werden sollen, Eisen nicht gefunden wurde.

Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° wurden die Metallstücke auf ungefähr 400° im Vakuum erhitzt und dann über festem Kaliumhydroxyd im Exsikkator aufbewahrt.

Das Verhältnis von Silber zu Silberbromid.

Das Verhältnis von Silber zu Silberbromid wurde in der folgenden Weise bestimmt. Gewogene Mengen von Silber wurden in einer zur Vermeidung etwaigen Spritzens mit Kugelsäule versehenen Flasche in reinster, frisch destillierter und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure gelöst. Trotzdem wurde während der Lösung des Silbers die Temperatur so niedrig gehalten, daß sich fast kein Gas entwickelte und demnach die Gefahr aus dieser Quelle nur gering war. Nach dem Verdünnen der saueren Silberlösung mit dem gleichen Volumen Wasser wurde sie solange erhitzt, bis sie frei von salpeteriger Säure und Stickoxyd war. Sodann wurde die Lösung nochmals verdünnt und langsam unter fortwährendem Umrühren in eine verdünnte Lösung von überschüssigem Ammoniumbromid in eine Fällungsflasche mit Glasstopfen gegossen und das Ganze eine Zeitlang heftig geschüttelt, um das Zusammenballen zu befördern. Dadurch, daß die Silberlösung in das Bromid hineingegossen wurde, konnte die Okklusion von Silbernitrat fast völlig vermieden werden. Bei einigen Versuchen waren die Lösungen nur

$\frac{1}{20}$ -n., in anderen Fällen $\frac{1}{4}$ -n. Die Endergebnisse scheinen von der Konzentration der Lösung nicht abhängig zu sein. Nach Ablauf von 24 Stunden wurden die Fällungsflaschen wieder geschüttelt, sodann blieben sie stehen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar war. Der Niederschlag von Silberbromid wurde, nachdem er sorgfältig mit Wasser durch Dekantation gereinigt war, auf einem gewogenen Goochtiiegel gesammelt und sodann in einem elektrischen Ofen mehrere Stunden bei 130° , schliesslich etwa 14 Stunden bei 180° getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde er zur Wägung gebracht.

Fällung und Filtration wurde in einem rot beleuchteten Raum ausgeführt und wenn die Flaschen aus demselben herausgenommen wurden, so waren sie mehrfach mit schwarzem Stoff bedeckt.

Selbst nach längerem Trocknen blieben Spuren von Feuchtigkeit im Salz, die nur durch Schmelzen entfernt werden konnten. Dies geschah in der Weise, dass die Hauptmenge des nach Möglichkeit von Asbest befreiten Silberbromids in einen mit seinem Deckel gewogenen Porzellantiiegel übergeführt wurde, und dann durch Erhitzen des kleinen Tiegels in einem grossen Tiegel geschmolzen wurden, um direkte Berührung mit der Brennerflamme zu vermeiden. Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes von Silberbromid wurden vermieden, so dass Verflüchtigung des Salzes nicht stattfinden konnte. Durch diese Behandlung müssen etwa okkludierte Ammoniumsalze ebenso wie Wasser entfernt worden sein. Um schliesslich etwa eingeschlossenes Silbernitrat, metallisches Silber oder Silbersubbromid in Silberbromid zu verwandeln, wurde das Salz nochmals in einem Strom von trockener Luft und Bromdampf geschmolzen. Diese Behandlung hatte nur selten einen merklichen Einfluss auf das Gewicht oder das Aussehen des Salzes, welches vollkommen durchsichtig und von hellgelber Farbe war, sogar nach dem ersten Schmelzen in Luft.

Einige Asbestfasern aus dem Tiegel sowie Spuren von durchgelaufenem Silberbromid wurden auf einem dünnen Filter gesammelt und dann in einem Tiegel verglüht. Vor dem Wägen wurde die Asche entweder mit einem Tropfen Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure behandelt oder einige Minuten in einem Strom von Luft und Brom erhitzt.

Filtrat und Waschwässer wurden zu einem kleinen Volumen eingedampft, Fällungsflasche und alle anderen bei der Analyse benutzten Glasgefässe mit Ammoniak ausgespült und die Spülflüssigkeit sodann dem eingedampften Filtrat nebst Waschwässern

Tabelle 2.
Atomgewicht von Brom. Reihe I.
Ag : AgBr
Ag = 107.930

Nr. der Analyse	Silberprobe	Bromprobe	Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Gewicht des Silberbromids im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in Brom in g	Gewicht des Asbestes in g	Gelöstes Silberbromid in g	Korr. Gew. des Silberbromids in g	Verhältnis Ag AgBr	Atomgewicht d. Broms
1	A	II	4.71853	8.21362	0.00027	0.00007	0.00021	8.21363	57.4476	79.946
2	B	II	5.01725	8.73387	0.00020	0.00019	0.00007	8.73393	57.4455	79.952
3	A	II	5.96813	10.38799	0.00023	0.00034	0.00122	10.38932	57.4453	79.953
4	C	II	5.62992	9.80000	0.00017	0.00039	0.00017	9.80039	57.4459	79.951
Mittel: 57.4461 79.950										
5	A	IV	8.13612	14.16265	0.00002	0.00047	0.00024	14.16334	57.4449	79.954
6	C	IV	5.07238	8.82932	0.00013	0.00043	0.00035	8.82997	57.4451	79.954
7	B	IV	4.80711	8.36838	0.00015 ¹	0.00000	0.00004	8.36827	57.4445	79.956
Mittel: 57.4448 79.955										
8	C	V	4.27279	7.43771	0.00010 ¹	0.00009	0.00007	7.43776	57.4473	79.947
9	A	V	5.86115	10.20299	0.00007 ¹	0.00004	0.00003	10.20299	57.4454	79.953
10	B	V	7.91425	13.77735	0.00010	0.00010	0.00001	13.77736	57.4439	79.958
11	D	V	6.40765	11.15461	0.00000	0.00006	0.00001	11.15468	57.4436	79.959
12	D	V	6.38180	11.10942	0.00025	0.00012	0.00001	11.10930	57.4456	79.952
13	D	V	6.23696	10.85722	0.00005	0.00004	0.00001	10.85722	57.4453	79.953
Mittel: 57.4452 79.953										
14	E	I	9.18778	15.99383	0.00014	0.00019	0.00004	15.99392	57.4455	79.953
15	E	I	8.01261	13.94828	0.00018	0.00009	0.00007	13.94826	57.4452	79.953
16	E	I	10.48638	18.25467	0.00025 ¹	0.00007	0.00001	18.25452	57.4454	79.953
Mittel: 57.4454 79.953										
17	E	III	8.59260	14.95790	0.00014	0.00016	0.00005	14.95797	57.4450	79.954
18	E	III	8.97307	15.62013	0.00004	0.00007	0.00006	15.62022	57.4452	79.953
Mittel: 57.4451 79.954										
Zusammen: 121.67653										
Mittel aller 18 Bestimmungen: 57.4453 79.953										
Mittel der letzten 7 Bestimmungen: 57.4453 79.953										

¹ Nach Schmelzen in Luft ging die Schmelze in Br verloren.

hinzugefügt. Das Ganze prüfte ich schliesslich in dem Nephelometer auf Silber und bestimmte dessen Menge durch Vergleich mit Silberlösung von bekanntem Gehalt. In den meisten Fällen war die so erhaltene Korrektur kleiner als $\frac{1}{10}$ mg.

Der Asbest, welcher die Filterschicht im Goochtiegel bildete, wurde nach dem Schneiden einige Stunden mit Königswasser digeriert und dann sorgfältig mit Wasser gewaschen. Vor dem Wägen des leeren Tiegels wurde die Schicht auf dem Bunsenbrenner ge-
glüht. Derartig behandelte Tiegel änderten nach dem Befeuchten mit Wasser und Trocknen bei 180° ihr Gewicht nicht.

In der folgenden Tabelle sind alle Analysen, die ohne Zwischenfall zu Ende geführt wurden, zusammengestellt. Als Korrekturen für das Vakuum wurden -0.000031 für jedes scheinbare Gramm Silber und $+0.000041$ für jedes scheinbare Gramm Bromsilber angebracht.¹ Das Atomgewicht des Silbers wurde zu 107.930 angenommen.

Die platinplattierten Messinggewichte wurden von Zeit zu Zeit geeicht, wobei sich fand, daß sie ihre ursprünglichen Werte inner-
innerhalb weniger Hundertstel Milligramm in allen Fällen beibehielten.

Das Verhältnis von Silberbromid zu Silberchlorid.

Das Verhältnis von Silberbromid zu Silberchlorid wurde in der Weise bestimmt, wie in der früheren Mitteilung über das Atomgewicht des Jods beschrieben ist.² Reines Silberbromid wurde durch Fällung von Silbernitrat mit überschüssigem Ammoniumbromid hergestellt, wobei das verwendete Silber entweder durch Fällung als Chlorid und Reduktion mit Invertzucker oder durch Elektrolyse oder durch Fällung mit Ammoniumformiat gereinigt war. Das Metall wurde sodann vor dem Gebläse auf einem Tiegel von reinstem Kalk geschmolzen und die Schmelzstücke mit Salpetersäure gereinigt. Von einer weiteren Reinigung konnte abgesehen werden, da das Gewicht des Metalles ohne Einfluß war.

¹ Das spezifische Gewicht der Gewichte wurde bei 8.3° bestimmt. Das spezifische Gewicht des Silbers ist zu 10.49 bestimmt worden. RICHARDS and WELLS, Publications of the Carnegie Institution, No. 28, S. 11. Das spezifische Gewicht von geschmolzenem Silberbromid ist 6.473. BAXTER und HINES, *Am. Chem. Journ.* **31**, 224.

² BAXTER, *Proc. Am. Acad.* **40** (1904), 432; **41** (1905), 75.

Nachdem das Silberbromid durch Dekantation mit Wasser gereinigt war, wurde es in einigen Fällen in einem Goochtiiegel gesammelt, in dem eine Schicht von Filterpapier an Stelle von Asbest benutzt wurde, und nach dem Trocknen bei 100° trennte man es von dem Filtrierpapier. In anderen Fällen wurde der Niederschlag in eine Platinschale gebracht und durch ein umgekehrtes Platinfilter mit einer Schicht Filtrierpapier getrocknet.¹ In noch anderen Fällen erwies sich ein Platin-Goochtiiegel mit kleinen Löchern ohne Asbest oder Filtrierpapier als zur Filtration hinreichend geeignet.

Vor dem Wägen wurde das Silberbromid in einem mit Brom gesättigten Luftstrom im gewogenen Quarztiiegel geschmolzen. Die Luft war getrocknet, indem sie nacheinander über Perlen mit Silbernitratlösung, Natriumkarbonat und schliesslich über konzentrierte Schwefelsäure geleitet wurde, die mit wenig umkristallisiertem Kaliumbichromat bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt worden war, zur Entfernung aller flüchtigen und oxydierbaren Verunreinigungen. Die Luft wurde dann durch eine Kugel mit trockenem Brom hindurchgeschickt. Der Apparat bestand völlig aus Glas mit eingeschliffenen Verbindungen. Das Rohr, welches die Gase in den Tiegel leitete, ging durch den glasierten Porzellandeckel eines Rosetiegels. Nur bei den Analysen 28/31 wurde ein Quarzdeckel verwendet. Während des Erhitzens befanden sich die Quarztiiegel immer in grossen Porzellantiiegeln. Sie blieben während des Versuches fast völlig gewichtskonstant. Das Brom war in jedem Falle ein Teil derselben Probe, aus der das Silberbromid hergestellt war.

Das Bromid wurde in einem langsamen Chlorstrom, bereitet durch Chlorwasserstoffsäure und Mangandioxyd, und getrocknet durch konzentrierte Schwefelsäure, zum Schmelzen erhitzt. Der hierzu verwendete Apparat war gleichfalls aus Glas hergestellt. Nachdem das Brom scheinbar vollkommen zersetzt war, erhitzte man das Silberchlorid einige Minuten in Luft, um das Chlor zu vertreiben. Dann wurde es abgekühlt und gewogen. Eine Wiederholung des Erhitzens in Chlor beeinflusste das Gewicht des Salzes selten mehr als um wenige Hundertstel Milligramm. Gelegentlich war allerdings auch ein drittes Erhitzen notwendig, um zu diesem Resultat zu kommen.

Dass kein Verlust an Silberchlorid durch Verflüchtigung stattfand, ergibt sich aus zwei Gründen. Erstens zeigte sich, als der

¹ COOKE, *Proc. Am. Acad.* 12, 121.

Deckel des Tiegels und des Einleitungsrohres mit Ammoniak ab-
gespült und die Lösung mit wenig überschüssiger Salzsäure be-
handelt wurde, keine sichtbare Opaleszenz im Nephelometer, zweitens
wurde das Gewicht des Chlorids ohne Schwierigkeit konstant. Es
ist bereits gezeigt worden, daß Silberchlorid, welches in Chlor ge-
schmolzen ist, beim späteren Erhitzen in Luft keine Spur Chlor
zurückhält.¹

Die folgenden Korrekturen wurden für das Vakuum benutzt:
Silberbromid + 0.000041, Silberchlorid + 0.000071.² Das Atom-

Tabelle 3.
Atomgewicht von Brom. Reihe II.
Ag = 107.930 AgBr : AgCl Cl = 35.473

Nr. der Analyse	Brom- probe	Gewicht des Silberbromids im Vakuum in g	Gewicht des Silberchlorids im Vakuum in g	Verhältnis AgBr AgCl	Atom- gewicht von Brom
19	II	8.03979	6.13642	131.0176	79.953
20	II	8.57738	6.54677	131.0170	79.552
21	II	13.15698	10.04221	131.0168	79.952
Mittel:				131.0171	79.952
22	IV	12.71403	9.70413	131.0167	79.952
23	IV	13.96784	10.66116	131.0162	79.951
Mittel:				131.0164	79.952
24	V	13.08168	9.98469	131.0174	79.953
25	V	12.52604	9.56059	131.0175	79.953
26	V	11.11984	8.48733	131.0170	79.952
27	V	8.82272	6.73402	131.0172	79.953
Mittel:				131.0173	79.953
28	I	11.93192	9.10721	131.0162	79.951
29	I	12.53547	9.56767	131.0190	79.955
Mittel:				131.0176	79.953
30	III	17.15021	13.09009	131.0167	79.952
31	III	10.31852	7.87572	131.0168	79.952
Mittel:				131.0168	79.952
Zusammen:		153.94242	117.49801	131.0170	79.952

Mittel aller 13 Versuche: 131.0171 79.952

Mittel von Reihe I und II: 79.953

¹ BAXTER, *Proc. Am. Acad.* 40 (1904), 432. — RICHARDS and WELLS, *Publications of the Carnegie Institution*, No. 28, S. 59.

² RICHARDS und STULL haben die Dichte des geschmolzenen Silberchlorids zu 5.56 bestimmt.

gewicht von Chlor bezogen auf Silber = 107.930 ist zu 35.473 angenommen.

Abgesehen von der guten Übereinstimmung aller Resultate von Reihe I, ist die Tatsache zu betonen, daß von den letzten sieben aufeinanderfolgenden Analysen nur zwei vom Mittelwert der Reihe 79.953 um $\frac{1}{1000}$ einer Einheit abweichen. Außerdem ist kein Anzeichen vorhanden für irgendwelche Verschiedenheit bei den verschiedenen Brompräparaten. Ein nur zweimal destilliertes Material gibt keine niedrigeren Werte als Brom, das drei- oder viermal aus Bromidlösung destilliert ist. Die verschiedenen Silberproben zeigen gleichfalls keine Unterschiede im Reinheitsgrad.

Bei der Reihe II betragen die äußersten Unterschiede der Werte nur $\frac{4}{1000}$ einer Einheit und nur einer der 13 Versuche gab einen Wert der mehr als $\frac{1}{1000}$ einer Einheit vom Mittel abweicht.

Die Differenz zwischen den Mittelwerten von Reihe I und II beträgt schliesslich nur $\frac{7}{10000}$ einer Einheit. Es ist außerordentlich unwahrscheinlich, daß konstante Fehler beide Reihen in gleicher Weise beeinflusst haben, so daß diese weitgehende Übereinstimmung ein Beweis dafür ist, daß beide Reihen von diesen Fehlern frei sind.

Es ist bereits gesagt worden, daß der Mittelwert von STAS' Synthese 79.954 wahrscheinlich mit ziemlicher Genauigkeit das Atomgewicht des Broms darstellt und daß sicherlich seine Bestimmungen genauer sind als die späterer Forscher. Die Zahl seiner Synthesen war jedoch nur gering und es treten zwischen den einzelnen Versuchen Unterschiede von mehreren Tausendsteln einer Einheit auf, so daß sie die fragliche Konstante nicht innerhalb dieser Grenzen bestimmen. Ihr Mittelwert jedoch bestätigt die hier erhaltene Zahl. Nach allen beschriebenen Versuchen scheint die Zahl 79.953 der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht des Broms zu sein.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, daß eine Verminderung des Atomgewichtes von Brom alle Atomgewichte, die aus den Analysen von Metallbromiden durch Fällung mit Silber gewonnen sind, etwas erhöht.

Der „Carnegie Institution of Washington“ und dem „CYRUS M. WARREN FUND for Research in Harvard University“ bin ich für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchung sehr zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., Chem. Labor. of Harvard College, U. S. A., 18. Mai 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1906.

Über die festen Polyjodide der Alkalien, ihre Stabilität und Existenzbedingungen bei 25°.

Nach der Breslauer Dissertation von ANNA HAMBURGER,
mitgeteilt von R. ABEGG.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Tatsache, daß Jod in Wasser sehr wenig löslich ist, in den wässrigen Lösungen seiner Metallsalze aber seine Löslichkeit außerordentlich stark erhöht wird, ist durch die modernen physikalisch-chemischen Methoden aufgeklärt worden.

Es haben LE BLANC und NOYES¹ aus Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung wässriger Jodkaliumlösungen vor und nach Zusatz von Jod geschlossen, daß, da die Anzahl der erniedrigend wirkenden Moleküle in der Lösung sich durch Jodzusatz nicht merklich ändert, alles Jod chemisch als Polyjodid gebunden sein muß. Welches Polyjodid nun vorliege, und ob sich überhaupt nur ein einziges oder verschiedene gebildet hatten, hat JAKOWKIN² für ziemlich verdünnte Lösungen durch Verteilungsversuche festgestellt: unter der Annahme, daß nur KJ_3 sich gebildet hat, erhielt er eine gute Konstante für die thermolytische Dissoziation von KJ_3 in $\text{KJ} + \text{J}_2$, so daß man annehmen muß, daß diese verdünnten Lösungen im wesentlichen KJ_3 resp. dessen Anion J_3^- enthalten.

Die in konzentrierteren Jodlösungen auftretende Änderung der Konstanten ist nach JAKOWKIN durch die Bildung höherer Polyjodide zu erklären, und er weist mit Recht darauf hin, daß, wenn höhere Polyjodide in konzentrierteren Lösungen auftreten, solche nach dem Massenwirkungsgesetz auch in schwachen Lösungen, wenn auch in geringem Maße vorhanden sein müssen, da auch hier ihre Komponenten KJ_3

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 401.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 20, 36.

und J_2 vorhanden sind. JULIUS MEYER¹ hat in ähnlicher Weise für die alkalischen Erden durch Gefrierpunktsbestimmungen bewiesen, daß Polyjodide in deren Lösung bestehen. Um sich auch über die Existenz fester Polyjodide zu orientieren, schmilzt er J und CaJ_2 in molekularen Verhältnissen zusammen und schließt aus der Tensionsverringerung des Jods, auf das Vorhandensein der festen Verbindungen, obgleich die qualitative Tatsache der Erniedrigung der Tension keinen bindenden Beweis dafür enthält, daß chemische Individuen vorliegen.

DAWSON und GAWLER² machten bei der Untersuchung der Verteilung von Jod zwischen einer wässrigen Jodkaliumlösung und Nitrobenzol, in dem KJ nicht löslich ist, die wichtige Beobachtung, daß die jodhaltige Nitrobenzollösung Jodkalium löst und dadurch die Lösungsfähigkeit der wässrigen Lösung für Jod vermindert, und zwar soweit, bis fast das ganze KJ in die Nitrobenzolschicht gezogen worden ist. Man kann diese Tatsache auch so deuten, daß sich im Wasser Polyjodide bilden, die im Nitrobenzol bedeutend löslicher sind als in Wasser, so daß ihr Verteilungsgleichgewicht sehr zugunsten des Nitrobenzols liegt. Das Verhältnis $J_2 : KJ$ im Nitrobenzol nähert sich mit wachsender Jodkonzentration dem Werte 4, so daß also in der Nitrobenzollösung die Bildung eines Polyjodids KJ_9 anzunehmen wäre. Die Untersuchungen wurden von DAWSON und GOODSON³ auf NH_4 , Na, Li, Rb, Cs und Tetramethylammoniumjodid ausgedehnt und in allen Fällen das Enneajodid als höchste Stufe gefunden. Feste Polyjodide zu isolieren ist ihnen nicht gelungen.

Das Vorhandensein von Polyjodiden in Lösungen ist durch alle diese Versuche unzweideutig erwiesen, aber über ihre Existenz im festen Zustande ist noch nichts zu folgern. DAWSON und GOODSON betonen das am Schluß ihrer Arbeit, indem sie sagen: „Es ist vielleicht nicht unnötig anzudeuten, daß diese Versuche nur für das Vorhandensein von Polyjodiden in der Lösung beweisend sind und mit deren Vorhandensein im festen Zustande nichts zu tun haben; die aus einer Lösung ausfallenden Körper sind nicht immer identisch mit den Hauptkomponenten der Lösung“. In der Tat wird aus einer Lösung immer zuerst diejenige Molekelart in fester

¹ *Z. anorg. Chem.* **30**, 113.

² *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 524.

³ *Journ. Chem. Soc.* **1904**, Juni.

Form ausfallen, deren Sättigungskonzentration bei der Versuchstemperatur zuerst erreicht ist. Es handelt sich also bei der Frage um die Existenz fester Verbindungen im wesentlichen um eine Löslichkeitsfrage. Dafs die in fester Form auftretenden Molekelarten in der Lösung oft nur eine äufserst geringe Konzentration besitzen, ihre Sättigung aber eher erreichen als andere Molekeln, die gemäß dem Massenwirkungsgesetz in erheblich höherer Konzentration vorhanden sind, beweist die Tatsache, dafs BODLAENDER und FITTIG¹ eine Anzahl Ammoniakkomplexsalze in fester Form erhalten haben, für deren Existenz in Lösungen es keine Andeutungen gibt, wie z. B. $\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2$ und $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$, während in der Lösung $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ festgestellt wurde. Ebenso haben WALDEN und CENTNERSZWER² $\text{KJ}(\text{SO}_2)_4$ und $(\text{KJ})_4(\text{SO}_2)_{14}$ isolieren können, ohne ihre Existenz in der Lösung beweisen zu können, während andererseits FOX³ das Vorhandensein von $\text{KJ}(\text{SO}_2)$ in der Lösung experimentell sicher gestellt hat, ohne den festen Körper erhalten zu können.

Von den Polyjodiden der Alkalien sind in fester Form bisher dargestellt worden von JOHNSON⁴ KJ_3 , von WELLS und WHEELER⁵ RbJ_3 , CsJ_3 , CsJ_5 . Die Bemühungen dieser Forscher, KJ_5 und RbJ_5 darzustellen, verliefen stets erfolglos.

Über die festen Polyjodide organischer Basen existieren zahlreiche Arbeiten, die bis in das Jahr 1854 zurückreichen. Von ihnen seien die Arbeiten von WELTZIEN⁶, MÜLLER⁷, DAFERT⁸, JÖRGENSEN⁹ und GEUTHER¹⁰ erwähnt, denen sich neue Arbeiten von STRÖMHOLM¹¹ anschließen.

Alle diese Untersuchungen stimmen darin überein, dafs sie den Typus RJ_9 als oberen Grenztypus für die Polyjodidbildung angeben, wenn es sich um einwertige Basen handelt, denen bei den zweiwertigen Basen der Typus $\text{R}^{\text{II}}\text{J}_{18}$ entspricht. Und STRÖMHOLM schließt, dafs in allen diesen das negative Radikal J_9' enthalten sein muß.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **39**, 597.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **42**, 432.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* **41**, 458.

⁴ *Journ. Chem. Soc.* **1877**, 249.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **1**, 85. 442; **2**, 225.

⁶ *Lieb. Ann.* **91**, 33; **99**, 1.

⁷ *Lieb. Ann.* **108**, 5.

⁸ *Monatsh.* **4**, 496.

⁹ *Journ. prakt. Chem.*, N. F., **2**, 3, 14, 15.

¹⁰ *Journ. prakt. Chem.* **240**, 63.

¹¹ *Journ. prakt. Chem.*, N. F., **67**, 345.

Wir werden im folgenden sehen, daß auch die Alkalien demselben Grenztypus des Enneajodids zustreben, und daß die Individualität der bisher beschriebenen Stoffe keineswegs einwandsfrei festgestellt ist.

Wie aus den Beobachtungen aller Forscher hervorgeht, die sich mit den festen Polyjodiden der Alkalien beschäftigt haben, hat man es hier mit dissoziablen festen Körpern zu tun. Wenn man also von neuem daran ging, ihre Existenzfähigkeit zu untersuchen, so mußte dies auf Grund der den Dissoziationserscheinungen fester Körper zugrunde liegenden Gesetze des heterogenen Gleichgewichtes geschehen.

Wir bestimmten die für die verschiedenen Individuen charakteristischen Dissoziationsspannungen des Jods in Gestalt der Konzentrationen, die das Jod in Benzol erreicht, da Benzol praktisch nichts von den Salzen, sondern nur das Jod löst. STRÖMHOLM¹ hat bereits bei einer analogen Untersuchung organischer Polyjodide diese Methode angewandt.

Entzieht man einem Polyjodid durch Benzol Jod, so entsteht ein niederes Polyjodid oder Monojodid neben dem ersten als Bodenkörper und es entsteht gemäß der Phasenregel eine konstante Jodkonzentration im Benzol, solange von denselben beiden Bodenkörpern noch etwas vorhanden ist. Bei weiterer Jodentziehung verschwindet schließlich das höhere Polyjodid und die Jodkonzentration über dem allein zurückgebliebenen Bodenkörper wird variabel, bis eine neue und niedrigere Jodierungsstufe auftritt. Die Analyse der unter den variablen Jodkonzentrationen beständigen einheitlichen Bodenkörper lehrt die einzelnen Individuen kennen, die konstanten Dissoziationsdrucke ihre Existenzgrenzen und die Größe der Bindungsfestigkeit des Jods in ihnen.

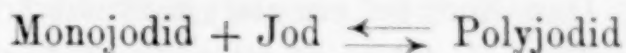
Statt des Abbaues kann man natürlich auch durch wachsende Jodkonzentrationen die Polyjodide aus den Monojodiden systematisch aufbauen.

Die hierauf basierte Versuchsmethode war im wesentlichen die folgende:

Um zunächst festzustellen, ob überhaupt bei der Versuchstemperatur von 25° Polyjodide existieren, wurde das Monojodid mit einer an Jod nahezu gesättigten Benzollösung geschüttelt. Wir hatten dann über dem Monojodid den höchsten bei dieser Tempe-

¹ *Journ. prakt. Chem.* 66 (1902), 423. 517; 67 (1903), 345.

ratur erreichbaren Joddruck. Es war daher für alle Polyjodide, deren Dissoziationsdruck bei 25° kleiner ist als der über reinem Jod, die Entstehungsmöglichkeit gegeben. Die Reaktion:



musste von links nach rechts verlaufen. Indem Jod von dem Monojodid aufgenommen und Polyjodid gebildet wurde, sank die Jodkonzentration im Benzol und durch Hinzufügen immer neuer Mengen von Monojodid musste schliesslich eine Jodkonzentration erreicht werden, eine „Jodtension“, wie es im folgenden heissen soll, die sich durch Hinzufügung von Monojodid nicht mehr ändert; und die für dasjenige Polyjodid charakteristisch ist, dessen Dissoziationsprodukt ausser Jod das Monojodid ist.

Durch weitere allmähliche Jodzusätze wurden die höheren Polyjodide aufgesucht, bis schliesslich die Lösung die Sättigungskonzentration für Jod zeigte; dann war Jod der zweite Bodenkörper neben dem höchsten erreichbaren Polyjodid. In den meisten Fällen wurde jedoch so verfahren, dass nicht Jod, sondern abgemessene Mengen von nahezu an Jod gesättigtem Benzol, dessen Jodgehalt durch Titration bekannt war, zum Monojodid hinzugefügt wurden, und zwar solange, bis diese Konzentration nach längerem Schütteln nicht mehr abnahm; man hatte dann das höchste Polyjodid allein als Bodenkörper. Der Jodgehalt der Bodenkörper konnte entweder, soweit ihre Unbeständigkeit dies erlaubte, durch Analyse oder durch Berechnen des aus dem Benzol aufgenommenen Jods bestimmt werden.

Um die Gleichgewichte von der entgegengesetzten Seite zu erreichen, wurden die so erhaltenen höchsten Jodide zunächst mit Benzollösungen geschüttelt, deren Konzentration nur wenig unter der vorher ermittelten Gleichgewichtskonzentration für das höchste Jodid lag.

Diese mehrfach erneuerte Lösung wurde durch die Dissoziation des hohen Polyjodids immer wieder auf die Gleichgewichtskonzentration heraufgebracht, so lange noch hohes Polyjodid übrig war. Die Beibehaltung ihrer Jodkonzentration zeigte schliesslich an, dass das hohe Polyjodid verschwunden und das nächst niedere Polyjodid allein am Boden lag, und man konnte sicher sein, dass wegen der hohen Konzentration der auslaugenden Lösung dieses niedere Polyjodid seinerseits noch kein Jod abgespalten hatte. Dieses Vorgehen stellt auch sicher, dass alles durch die Analyse des Bodenkörpers

bestimmte Jod chemisch gebunden also nicht mechanisch beigemengt ist; sonst hätte sich im Benzol Jodsättigung einstellen oder die Gleichgewichtskonzentration wenigstens deutlich überschritten werden müssen. Das konnte um so deutlicher erkannt werden, je weniger die gewählte Jodlösung unter der Gleichgewichtskonzentration lag, da dann nur wenig Jod zur Herstellung des Gleichgewichtes nötig war, dieses also um so leichter im Falle beigemengten Jods überschritten werden konnte.

Damit ist die Versuchsmethode im allgemeinen wiedergegeben, die Versuche konnten jedoch nicht immer genau nach diesem Schema von Anfang bis zu Ende durchgeführt, es mußten immer erst orientierende Versuche gemacht werden. Außerdem stellten sich beim Arbeiten eine Reihe von Schwierigkeiten ein; vor allem war es die starke Hygroskopie vieler Polyjodide, die das Arbeiten sehr unangenehm machten und dazu zwangen, immer neue Versuche anzusetzen, ehe vollständig eindeutige Resultate erlangt wurden. Dazu kam, daß zwar die Gleichgewichte selbst sich von beiden Seiten meistens schnell und scharf einstellten, wenn auch keineswegs immer, daß aber bei den Versuchen zur Herstellung der einheitlichen Bodenkörper trotz feiner Pulverung der Monojodide die Aufnahme der letzten Jodmengen außerordentlich langsam erfolgte und oft mehrere Wochen ja Monate dauerte, so daß der Jodtiter der Lösung über den Gleichgewichtsdruck stieg und sich scheinbar nicht mehr änderte, noch ehe die Polyjodidbildung völlig beendet war. Die festen Partikeln waren dann nur äußerlich in das höhere Polyjodid übergeführt, während das Eindringen in das innere wegen der Langsamkeit der Diffusion in festen Stoffen noch nicht vollendet war. Analytierte man in diesem Stadium den Bodenkörper, so fand man Gewichtsverhältnisse Monojodid:Jod, die zwischen zwei möglichen Polyjodiden lagen. Außerdem waren die Analysenfehler in den meisten Fällen dadurch groß, daß beim Herausnehmen des Polyjodids aus den konzentrierten Benzollösungen das Benzol schnell verdunstete und sein Jod auf dem Bodenkörper hinterließ.

Es sollen im folgenden natürlich nicht alle Versuche, die zu demselben Resultat geführt haben, wiedergegeben werden, sondern nur so viele, als zur Sicherstellung der Resultate nötig sind.

Kaliumpolyjodide.

Die Versuche wurden sämtlich bei 25° durchgeführt und ein OSTWALDScher Thermostat mit Schüttelvorrichtung benutzt, der

durch einen Heißluftmotor getrieben wurde. Die Reagentien waren sämtlich von KAHLBAUM als rein bezogen, und für die vorliegende Untersuchung schien eine Prüfung auf ihre Reinheit nicht nötig. Zunächst wurde die Löslichkeit von Jod in Benzol bei 25° bestimmt, indem Benzol mit Jod geschüttelt wurde. Die gesättigte Lösung, in der Jod am Boden lag, wurde dann auf ca. 50° erhitzt, mehrfach in der Hand geschüttelt und zur Abkühlung auf 25° in den Thermostaten gehängt und nochmals titriert. Nach einigen Monaten wurde die Bestimmung noch einmal wiederholt und genügende Übereinstimmung aller Werte gefunden.

1 l an Jod bei 25° gesättigter Benzollösung enthält 1.095 g-Atome $J = 0.547 \text{ Mol } J_2 = 139 \text{ g Jod}$.

An Jod ganz oder nahezu gesättigte Lösungen wurden nun mit KJ geschüttelt; schon nach einem Tage zeigte sich eine deutliche Abnahme des Jods im Benzol.

Tabelle 1.
Jodkaliumzusatz zu einer gesättigten Jodlösung.

Datum	Benzol in ccm	KJ in g	ccm Thios. 0.1 n. auf 1 ccm Lösung
15. Dez.	275	3.71	10.95
16. „			9.55
19. „			9.55
22. „			7.48
29. „			7.46
		2.77	
10. Jan.			6.68
15. „			6.68
		1.65	
25. „			6.68
26. „			6.68
30. „			6.68

Tabelle 1 zeigt die Durchführung eines solchen Versuches; sobald der Titer sich durch weiteres Schütteln nicht mehr änderte, wurden neue Jodkaliummengen dazugesetzt und das so lange fortgesetzt, bis Jodkaliumzusatz den Titer des Benzols nicht mehr änderte. Dann ist KJ sicher Bodenkörper neben dem Polyjodid, dessen Dissoziationsdruck durch den übriggebliebenen Jodgehalt des Benzols definiert ist, in diesem Falle:

6.68 ccm 0.1 n. Thiosulfat auf 1 ccm der Lösung.

Da reines Jod, wie aus der Löslichkeitsbestimmung hervorgeht, im Benzol einen Joddruck entsprechend 10.95 ccm 0.1 n. Thiosulfatlösung hat, so beträgt also der Dissoziationsdruck des Polyjodids

$$\frac{6.68}{10.95} = 0.60 \text{ des Joddrucks über reinem Jod.}$$

Tabelle 2.

Gesättigte Jod-Benzollösung + Jodkalium
1 ccm gesättigte Jod-Benzollösung verbraucht 10.95 ccm 0.1 n. Thios.

Nr.	ccm gesättigtes Jod-Benzol	KJ in g	Tage des Schüttelns	Endtiter	Mittelwert
1	120	3.3	20	6.52	6.59
2	130	10.5	20	6.61	
3	240	6.4	3	6.57	
4	275	8.1	44	6.68	
5	280	4.8	26	6.60	

In Tabelle 2 sind die Endresultate einer Reihe in gleicher Weise durchgeführter Versuche angeführt, die einen Mittelwert von 6.59 gaben.

Da zur Untersuchung des Jodtiters nur 1 oder 2 ccm Benzol abpipettiert wurden, wenn es sich um konzentriertere Lösungen handelte, so können Abweichungen von 1 % als zulässig gelten; die Pipetten waren sämtlich auf Einfüllen geeicht und wurden zum Titrieren ausgespült, um Benetzungsfehler auszuschalten. Eine weitere Fehlerquelle liegt in dem großen Temperaturkoeffizienten der Jodlöslichkeit im Benzol, die bei Erniedrigung der Temperatur um 10° auf die Hälfte zurückgeht.

Tabelle 3.

Jodzusatz zu Benzol und Jodkalium.

Datum	Benzol in ccm	KJ in g	Jod in g	ccm Thios. 0.1 n. auf 1 ccm Lösung	Bemerkungen
20. Febr.	115	9.01	7.05	4.78	Es ist noch kein Jod von KJ aufgenommen worden.
9. März				4.78	
9. "			4.21		
27. "				6.57*	*Der Titer hätte bis 7.4 steigen müssen, wenn alles Jod in d. Lösung geblieben wäre.
27. "			3.90		
8. April				6.75	
11. "				6.60	

Tabelle 3 zeigt einen Versuch, der angestellt wurde, um das Gleichgewicht durch Jodzusatz von unten her, d. h. von niedrigeren Konzentrationen aus zu erreichen.

Alle Versuche nach dieser Richtung waren zuerst mißglückt und hatten völlig unreproduzierbare Werte ergeben.

Schon bei geringen Jodzusätzen zu Benzol und Jodkalium ging nämlich Jod in den Bodenkörper, ohne daß ein Gleichgewichtspunkt erreicht werden konnte. Beim Abgießen der Lösung zeigte sich am Boden eine zähe Flüssigkeit, es ergab sich, daß Feuchtigkeit die Ursache war. Da Benzol durch den Schliff der Stopfen leicht durchkriecht, wurden die Gummikappen, mit denen die Flaschen im Thermostaten gegen das Wasser geschützt wurden, durch herauskriechendes Jod zerstört und Spuren von Wasser drangen ein.

Der grofse Einfluß der Spuren von Wasser wurde durch die Löslichkeit von Jod in konzentrierten Jodkaliumlösungen und von Jodkalium in viel Jod enthaltenden Lösungen festgestellt, worüber weiter unten berichtet werden wird.

Jedenfalls ist klar, daß, sobald auch nur Spuren von Wasser in die Flaschen kamen, sich eine gesättigte Jodkaliumlösung bilden mußte, die, wie längst bekannt, Jod in grofsen Mengen löst, also dem Benzol Jod auch bei niedrigerer als Gleichgewichtskonzentration entziehen mußte.

Wir benutzten daher weiterhin zugeschmolzene Flaschen und gut getrocknete Substanzen. Die früheren Versuche wurden sämtlich wiederholt. Versuch 1 und 2 von Tabelle 2 sind ebenfalls in zugeschmolzenen Flaschen gemacht, ebenso die von Tabelle 3 und 4.

Tabelle 3 zeigt, daß bei dem Jodtiter 4.78 noch kein Jod vom Bodenkörper aufgenommen worden ist. Beim zweiten Jodzusatz hätte der Titer bis 7.4 steigen müssen; er geht aber auf die Gleichgewichtskonzentration 6.6 zurück und bleibt auch bei weiterem Jodzusatz konstant.

Tabelle 4.

Verschiedene Jodzusätze zu Benzol und Jodkalium zur Kontrolle des Gleichgewichtes.

Versuchsdauer in Tage	Benzol in ccm	KJ in g	Jod in g	ccm Thiosulfat 0.1 n. auf 1 ccm der Lösung	ccm Thios. pro ccm d. Lösg., falls d. Jod in der Lösung wäre
8	120	10.5	38	6.73	24.98
44	115	9.0	15	6.60	10.8
24	235	2.7	32	6.70	10.7

Tabelle 4 enthält Versuche, die zeigen, wie hoch der Titer hätte steigen müssen, falls alles Jod in der Lösung geblieben wäre. Der Titer 24.9 ist natürlich in Benzol nicht erreichbar und nur angegeben, um zu zeigen, wie stark Jod vom Bodenkörper aufgenommen worden ist.

Tabelle 5.

Gleichgewichtsüberschreitung durch Jodzusatz zur Bestimmung des entstandenen Bodenkörpers.

Nr. des Versuchs	Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Angewandte Menge KJ	Angewandte Menge Jod	Titer d. Lsg. (1 ccm = ? cm 0.1n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	g Jod in der ganzen Lsg.	Jod, von KJ aufgenommen.	KJ : J_2 im Bodenkörper
1	50	120	3.32 g = 20 mmol ¹	24.9 g	7.04	10.3	14.6 g = 57.6 mmol ¹	1 : 2.9
2	50	135	8.49 g = 51 mmol	50.8	6.91	11.9	38.9 g = 153 mmol	1 : 3

¹ mmol bedeutet Millimol.

Die Versuche Tabelle 5 zeigen nun, daß das Gleichgewicht überschritten wird, wenn das Verhältnis der aufgenommenen Jodmenge J_2 : KJ 1 : 3 ist, d. h. wenn sich das Heptajodid KJ_7 gebildet hat.

Um dieses Resultat sicherzustellen, wurde ein neuer Versuch in der Weise angesetzt, daß auf KJ_7 berechnete Mengen von J und KJ und zwar

$$\begin{aligned} 19.5 \text{ g J} &= 77.0 \text{ Mol } \text{J}_2 \quad \text{und} \\ 4.2 \text{ g KJ} &= 25.4 \text{ Mol} \end{aligned}$$

mit 60 ccm einer an Jod ca. 80 % gesättigten Lösung 2 Monate lang geschüttelt wurden. Hätte sich KJ_3 oder KJ_5 gebildet, so mußte das Benzol bei weitem Sättigungskonzentration erreichen. War aber KJ_9 möglich, d. h. war bei den Versuchen von Tabelle 5, bei denen das Gleichgewicht ja nur wenig überschritten war, nur scheinbar die Jodaufnahme beendet, so mußten den 60 ccm Lösung 6 g Jod entzogen werden, also die Gleichgewichtskonzentration sich einstellen.

Die Titration der Lösung zeigte nun eine etwas höhere Konzentration, als die ursprüngliche, die bei Bildung von KJ_7 sich hätte erhalten müssen, aber erstens lag diese noch deutlich unter

der Sättigung und ihr Anwachsen konnte dadurch aufgeklärt werden, daß in dem langen schmalen Hals der zugeschmolzenen Flasche sich etwas KJ zusammengeballt hatte, das hier der Einwirkung des Jods etwas entging, so daß dies in die Lösung übergehen mußte. Eine Analyse der im Hals festgesetzten Substanz ergab $\text{KJ}_{6.2}$, also wie nach obigem zu vermuten war, einen etwas zu kleinen Wert. Der in der Flasche gebliebene Hauptteil des Bodenkörpers wurde nun schnell auf Tonplatten abgepresst und zwei gesonderte Portionen analysiert. Die eine Portion wurde in ein geschlossenes Wägegläschen gebracht, gewogen und dann bei ca. 60—80° Jod im Trockenschrank abgedampft und das zurückbleibende Jodkalium zurückgewogen.

0.4957 g Polyjodid enthielten 0.4052 g J = 81.8 %
ber. für KJ_7 = 82.1 %.

Die zweite Portion wurde ungewogen mit ca. 100 ccm Benzol in einen Scheidetrichter gespült und etwas Wasser dazu getan; dann geht das ganze KJ und ein kleiner Teil des Jods in die wässrige Schicht, die vom Benzol getrennt wurde. Durch mehrmaliges Hinzufügen neuer Portionen Wasser wurde alles KJ quantitativ aus dem Scheidetrichter in einen kleinen Rundkolben gespült. Die Benzolschicht wurde in einem Meßkolben auf 200 ccm aufgefüllt.

Das in der Jodkaliumlösung befindliche Jod wurde titriert und dann das Jodion mit AgNO_3 bestimmt. Von der Benzolschicht wurden je 10 ccm titriert.

Es wurde mit AgNO_3 2.517 äquiv.¹ J_2 festgestellt, davon ist abzuziehen 0.615, die in der wässrigen Schicht durch die Thio-sulfattitration aus freiem Jod entstanden waren. Es bleiben also

1.902 mmol KJ.

Die Benzolschicht enthielt 5.537 mmol J_2 ; dazu kommen aus der wässrigen Schicht 0.307 mmol J_2 , zusammen also 5.844 mmol J_2 .

Das Analysenresultat ist also 1.902 KJ : 5.844 J_2 = 1 : 3.07; in Gewichtsprozenten: 82.5 % Jod statt 82.1 % für KJ_7 .

Mithin war KJ_7 als Formel für den Bodenkörper festgelegt.

9 g dieses Körpers wurden nun, wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, mit Jod-Benzollösungen von nur wenig niedrigerem als dem Gleichgewichtstiter geschüttelt, und zwar zunächst mit nur 20 ccm

¹ äquiv. = $\frac{\text{Äquivalent}}{1000}$.

einer Benzollösung vom Titer 5.5. Um diese 20 ccm von 5.5 auf den Gleichgewichtstiter von 6.6 zu bringen, sind nur 0.27 g Jod nötig; war also das durch die Analyse festgestellte Jod nicht chemisch als KJ_7 gebunden, sondern vielleicht nur ein Gemisch von KJ_5 und Jod, so mußten die 9 g Bodenkörper 2.46 g freies Jod enthalten, und dies hätte in den 20 ccm der zugegebenen Lösung Jodsättigung bewirkt.

Tabelle 6.

9 g KJ_7 mit Benzol.

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter	
		vorhanden	nachher
8	20	5.5	6.57
14	16	6.57	6.63
6	50	5.25	6.67
10	46	6.67	6.72
4	50	5.25	6.72
4	30	5.25	6.71
3	30	4.9	6.69
2	30	4.9	6.69
2	15	4.9	6.67
2	15	4.9	6.69
3	10	0	5.7
5	3	0	4
2	3	0	3.1

Mittel:
6.68

Die Tabelle beweist nun, daß das nicht der Fall war, nach 8 Tagen war das Gleichgewicht praktisch erreicht und nach 6 Tagen weiteren Schüttelns nicht überschritten; wiederholte Zusätze solcher Lösungen, nachdem die alten abgegossen waren, führten immer zu nahezu demselben Titer, dessen Mittelwert 6.68 mit dem früher gefundenen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt, bei der Jodtension 6.68 ist also KJ_7 Bodenkörper neben KJ .

Daß der andere Bodenkörper bei dieser Konzentration KJ ist, wie alle früheren Versuche schon gezeigt hatten, wurde noch zweimal dadurch festgestellt, daß von den Lösungen, in denen sich der Gleichgewichtsdruck eingestellt hatte, 30 ccm mit ca. 7 g KJ einige Tage geschüttelt wurden: der Titer der Lösung änderte sich nicht im geringsten.

Polyjodide des Kaliums, deren Jodtension kleiner als $\text{KJ}_7:\text{KJ}$ ist, existieren also bei 25° nicht. Die Möglichkeit ihrer Existenz-

fähigkeit bei anderen Temperaturen ist damit keineswegs ausgeschlossen, wie die analogen Erfahrungen bei Salzhydraten lehren.

Die Angaben von JOHNSON¹ über ein vermeintliches KJ_3 werden weiter unten kritisiert werden.

Lithium- und Natrium-Polyjodide.

In gleicher Weise, wie beim Kalium wurden die Versuche mit LiJ und NaJ durchgeführt, indem je zwei Flaschen mit nahezu an Jod gesättigtem Benzol mit verschiedenen Mengen LiJ resp. NaJ geschüttelt und von Zeit zu Zeit titriert wurden.

Wie Tabelle 7 zeigt, war in beiden Fällen auch nach 4 Wochen keine Abnahme des Jodtiters zu bemerken. Es sind also bei 25° weder Li- noch Na-Polyjodide in fester Form existenzfähig, d. h. die Tension, mit der sie ihr Jod abgäben, wenn sie existierten, wäre bei dieser Temperatur schon gröfser, als die über reinem Jod.

Tabelle 7.

NaJ- und LiJ-Zusatz zu gesättigter Jod-Benzollösung.

Nr.	Dauer in Tagen	NaJ resp. LiJ in g	Benzol in ccm	ccm Thios. 0.1 n. auf 1 ccm Lösung
1	0	7.24	70	10.63
	12	NaJ		10.63
	27			10.63
2	0	1.95	80	10.63
	12	NaJ		10.67
	27			10.50
3	0	3.006	75	10.60
	6	LiJ		10.60
	12			10.62
	27			10.62
4	0	6.20	75	10.60
	6	LiJ		10.67
	12			10.52
	27			10.69

Ammonium-Polyjodide.

Wegen seiner vielfachen Ähnlichkeit mit den Alkalien wurde auch Ammonium auf seine Polyjodidbildung untersucht.

¹ Journ. Chem. Soc. 1879.

Es wurde wieder gesättigte Jodlösung mit trockenem, reinem Ammoniumjodid geschüttelt, und es konnte starke Abnahme des Jodtiter im Benzol festgestellt werden. Wie Tabelle 8 zeigt, geht der Titer von 10.90 bis auf 0.58 zurück. Die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes ist hier, wie übrigens in allen Fällen, deutlich von der angewandten Menge Monojodid abhängig, also von der mit dem Benzol in Berührung kommenden Oberfläche, und von dem Abstände der Jodtension im Benzol vom Gleichgewicht.

Tabelle 8.
NH₄J-Zusatz zu verschieden starken Jod-Benzollösungen.

Dauer in Tagen	NH ₄ J in g	Benzol in ccm	Jodtiter	
			vorher	nachher
6	6.06	90	10.9	5.60
9	6.06 + 1.56	90	5.60	0.60
13	6.06 + 1.56	90	0.60	0.58
8	1.0	50	19.0	1.60
22	1.0 + 0.2	50	1.60	0.95
26	1.0 + 0.2 + 1.8	50	0.95	0.60
50	1.0 + 0.2 + 1.8	50	0.60	0.58

Gleichgewichtstension = 0.58

Im Versuch 1 (Tabelle 8) war bei Anwendung von 6 g NH₄J und einer gesättigten Lösung nach 6 Tagen schon die Hälfte Jod in das Monojodid gegangen und nach 9 Tagen das Gleichgewicht erreicht. In Versuch 2, wo nur 1 g NH₄J angewendet wurde, und nur eine 1.90 starke Lösung benutzt wurde, ist nach 8 Tagen nur $\frac{1}{5}$ des Jods in den Bodenkörper übergegangen und erst nach 26 Tagen wird das Gleichgewicht erreicht. Frische noch nicht jodierte Oberflächen beschleunigen natürlich ebenfalls die Reaktion.

Bei dem Jodtiter von 0.58 ist also Monojodid Bodenkörper neben einem Polyjodid, dessen Formel weiter festzustellen war. Dazu wurden drei Parallelversuche angesetzt (Tabelle 9), davon zwei mit gesättigten Jodlösungen aber verschiedenen Mengen Monojodid, während der dritte gleiche Mengen Monojodid wie der erste enthielt, aber eine nur halbgesättigte Jodlösung. Sie wurden bis zur Konstanz des Jodtiter geschüttelt.

Die Mengen waren so gewählt, daß in zwei Flaschen (Versuch 1 und 2) genug Jod zur Bildung von Trijodid war, der Titer

aber über dem zuerst gefundenen Gleichgewicht bleiben mußte, so daß man berechnen konnte, ob die zum Trijodid nötigen Mengen vom Bodenkörper aufgenommen waren, während der dritte Versuch einen eventuell vorhandenen höheren Gleichgewichtspunkt zeigen sollte.

Tabelle 9.
Beweis der Bildung von NH_4J_3 .

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter		m-atom J ₁ vom Bodenkörper aufgen.
		vorher	nachher	
I. Am Boden 3.238 g = 22.1 mmol NH ₄ J:				
8	50	9.61	7.09	12.6
22	46	7.09	3.36	17.17
28	42	3.36	2.76	2.50
100	40	2.76	0.76	8.05
				J ₁ = 40.32
NH ₄ J : J ₂ = 22.1 : 20.2 = 1 : 0.91.				
II. Am Boden 1.16 g = 8.0 mmol NH ₄ J:				
8	50	4.80	3.88	4.60
22	46	3.88	2.61	5.80
28	42	2.61	2.28	1.55
100	38	2.28	1.15	4.25
				J ₁ = 16.20
NH ₄ J : J ₂ = 8.0 : 16.2 = 1 : 1.01.				
III. Am Boden 1.264 g = 8.7 mmol NH ₄ J:				
8	50	9.61	9.02	2.85
22	46	9.02	6.90	9.70
28	42	6.90	6.64	1.20
34	38	6.64	6.15	1.90
100	32	6.15	5.88	0.80
				J ₁ = 16.45
NH ₄ J : J ₂ = 8.7 : 8.23 = 1 : 0.94.				

Aus den Versuchen Tabelle 9 geht hervor, daß sich Trijodid gebildet hat; die aufgenommene Jodmenge ist unter Berücksichtigung der zum Titrieren entnommenen Mengen von je 4 ccm berechnet. Die Reaktion verläuft wieder äußerst langsam. Nach 28 Tagen war sie in keinem der drei Fälle beendet; da nach 34 Tagen noch eine deutliche Jodabnahme zu konstatieren war, wurde noch 2 Monate länger geschüttelt, dann aber, da mit so verschiedenen Mengenverhältnissen derselbe Grenzwert, nämlich NH_4J_3 , erreicht

worden war, durfte die Bildung von NH_4J_3 als erwiesen betrachtet werden.

Um den Dissoziationsdruck des NH_4J_3 auch von oben her zu kontrollieren, und um nochmals zu prüfen, ob ein höheres Polyjodid als NH_4J_3 existiert, stellten wir nach den Angaben von JOHNSON¹ NH_4J_3 dar, indem man äquivalente Mengen J_2 und NH_4J in wasserhaltigem Alkohol in der Hitze löste und stark abkühlte. Zwei Analysen der erhaltenen Kristalle durch Titration des Jods mit Thiosulfat in einer abgewogenen Menge der Substanz, die genau miteinander übereinstimmten, ergaben: 63 % J statt 63.7 %. Sehr schöne Kristalle und bessere Analysen erhielt man, wenn man eine in der Wärme gesättigte Jodlösung mit annähernd der berechneten Menge NH_4J erwärmte und langsam auf dem erkaltenden Wasserbade abkühlen liefs. Nach mehreren Stunden schieden sich schöne, grofse, blauschwarze Kristalle ab, deren optische Untersuchung auf das rhombische System schliefsen liefs; eine genaue Untersuchung war nicht möglich, da die Kristalle unter dem Mikroskop ihr Jod verloren und sich vollständig veränderten. Mehrere Analysen ergaben übereinstimmend: 64 % Jod statt theor. 63.7 %. Von diesem NH_4J_3 wurden dann einerseits, um seine Jodtension festzustellen, mehrere Portionen mit reinem Benzol einige Tage geschüttelt, wieder Benzol zugesetzt und geschüttelt; die erhaltenen Werte 0.55 und 0.56 (mit 0.01 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert) stimmten mit dem früher gefundenen 0.58 genügend überein. Ferner wurde in mehreren Versuchen NH_4J_3 mit jodgesättigter Benzollösung längere Zeit geschüttelt, ohne dafs eine Jodabnahme zu bemerken war. Spuren von Wasser verderben auch diese Versuche, weil NH_4J_3 durch Wasser leicht zersetzlich ist; es wurden deshalb auch hier zugeschmolzene Flaschen angewendet.

Von Ammonium ist also nach diesen Versuchen bei 25° nur NH_4J_3 beständig, und sein relativer Joddruck ist bei dieser Temperatur $\frac{0.50}{10.94} = 0.053$ desjenigen des reinen Jods bei 25°.

Für die Flaschen wurde nach vielem Ausprobieren schliefslich nebenstehende Form gewählt, die folgenden Bedingungen entsprach: Die Flasche mufs für wiederholtes Abschmelzen und Öffnen einen langen Hals haben; dieser ist vor Verstopfung durch den Bodenkörper zu schützen.

¹ l. c.

Der bis auf den Boden reichende Einsatz wurde jedem Flaschenhals eingepaßt und bestand aus einem dünnwandigen, unten geschlossenen Röhrchen, das oben zugespitzt war und beim Öffnen der Flasche leicht herausgezogen werden konnte.

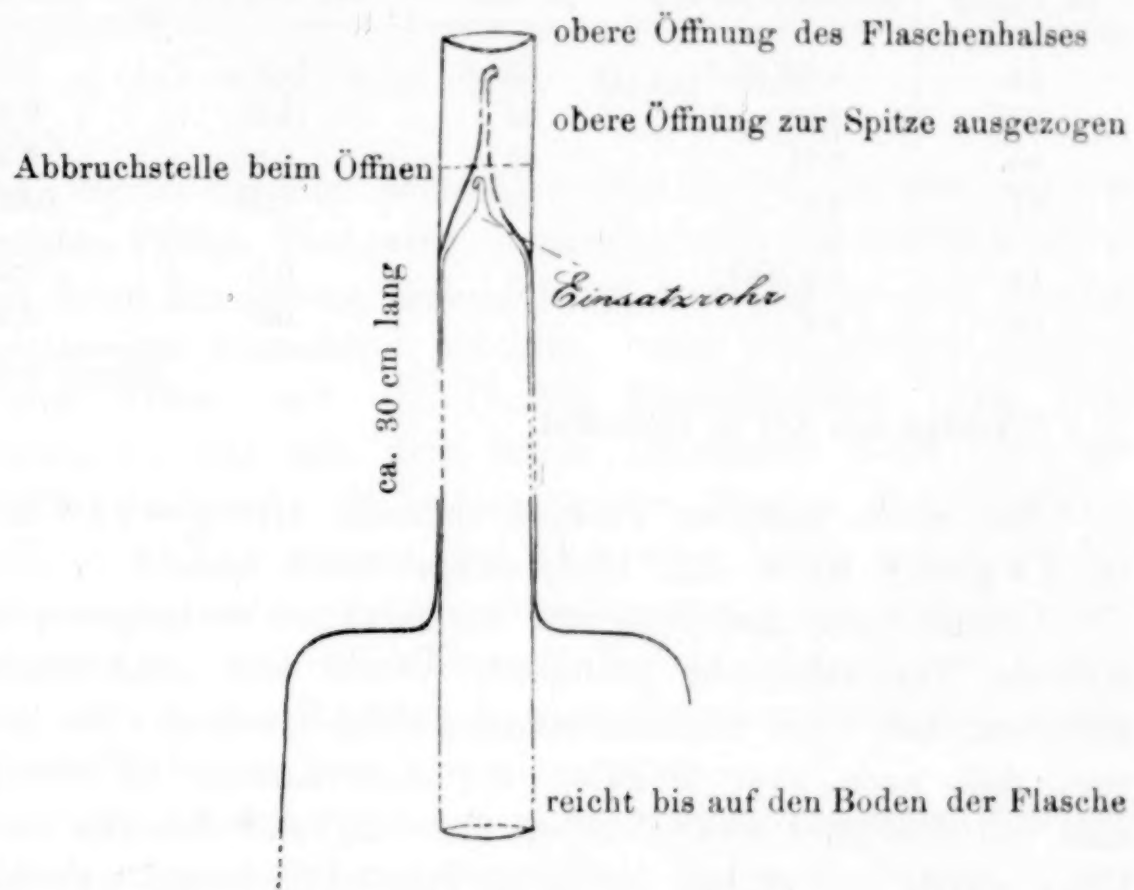


Fig. 1.

Rubidium-Polyjodide.

RbJ_3 wurde nach den Angaben von WELLS¹ durch Auflösen von 5.5 g RbJ auf je 6 g Jod in wenig Wasser in der Hitze dargestellt. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur schieden sich, wie das auch WELLS beobachtet hat, stufenförmig angeordnete rhombische (also wohl mit NH_4J_3 isomorphe) Kristalle ab, die bei der Analyse 53.6 % Jod statt 54.5 % ergaben. Unter dem Mikroskop waren Spuren von quadratischen Würfeln zu erkennen, die Jod einschlossen und wohl aus RbJ bestanden.

Es wurde nun einerseits RbJ_3 mit reinem Benzol, andererseits jodgesättigte Benzollösungen mit großen Mengen RbJ geschüttelt. Tabelle 10 enthält die gefundenen Werte, die zeigen, daß man auf beiden Wegen zu demselben Wert für die Jodtension von RbJ_3 gelangt. Sie beträgt, wie die Tabelle zeigt, 0.265, ist also nur halb so groß als die von NH_4J_3 .

¹ Z. anorg. Chem. 1, 442.

Tabelle 10.

Jod-Tension von RbJ_3 gegen RbJ .

Dauer in Tagen	Angew. Menge Bodenkörper in g	Benzol in ccm	ccm Thios. 0.1 n. auf 1 ccm bei Beginn	am Ende
14	8.00 RbJ	65	10.8	0.27 ¹
20	6.00 „	30	10.9	0.25
30	0.78 „	65	0.85	0.266
34	3.2 „	45	3.15	0.27
14	1.6 RbJ_3	15	0.0	0.267
10	6.2 „	15	0.0	0.26

Mittel: 0.265

¹ Titriert mit 0.01 n. Thiosulfat.

Bei einem weiteren Versuch nahmen $4.13 \text{ g} = 19.5 \text{ Mol RbJ}$ ca. $4.4 \text{ g} = 35 \text{ Atom Jod, RbJ}_3$ entsprechend, auf.

Gerade beim Rubidium war die Reaktion so langsam, daß oft mehrere Tage konstant gebliebene Werte sich schließlichs doch änderten, und viele Kontrollversuche nötig machten. Es kam hier vor, daß nach zwei Monaten die Jodaufnahme aufhörte, ohne eine vollständige Umwandlung in das Polyjodid bewirkt zu haben. Diese wurde erst erzielt, indem die Polyjodidklumpen mehrmals zerrieben und von neuem mit Jod geschüttelt wurden. Daran lag es, daß die Versuche hier weniger systematisch durchgeführt werden konnten.

Bei gesteigertem Jodzusatz zu RbJ_3 ergab sich eine sehr gut ausgeprägte, immer wiederkehrende neue Jodtension dem Titer 6.90 entsprechend; die bei dieser Tension aufgenommene Jodmenge betrug stets mehr als ein Mol J_2 pro Mol RbJ_3 , so daß die Bildung von RbJ_7 unter Überspringung von RbJ_5 wahrscheinlich war.

Bei drei verschiedenen anderen Versuchen ergaben sich die Jodtensionen:

6.92 6.91 6.80, Mittel: 6.88.

Bei weiterem Jodzusatz steigt dann der Titer und macht wieder Halt bei den Werten:

7.97 7.76 7.86, Mittel: 7.89.

Die Bodenkörper unter diesen Jodtensionen wurden mehrfach analysiert und ergaben Werte zwischen RbJ_7 und RbJ_9 , so daß

die Jodtension 7.89 dem Gleichgewichte $\text{RbJ}_7 : \text{RbJ}_9$ entspricht. Die weitere Jodaufnahme der analysierten Körper entsprach der Bildung von RbJ_9 .

Beim Abbau des so erhaltenen RbJ_9 mit Benzol wurde das erste Mol Jod bei den Tensionen entsprechend den Titern

7.85 8.20 7.88, Mittel: 7.96

abgegeben.

Die Werte stimmen schlechter überein, als in den anderen untersuchten Fällen. Dies wird sicherlich durch die erwähnte grofse Trägheit ihrer Einstellung herbeigeführt, trotzdem sie sich deutlich als Haltepunkte bemerkbar machten, auch die nächste Tension blieb beim Abbau mit wiederholten Benzolzusätzen beim Titer 6.97 konstant, was mit dem früher erhaltenen Wert 6.88 genügend übereinstimmt. Dafs diese zweite Tension dem Übergang von RbJ_7 in RbJ_3 entspricht, war nach allen bisher gemachten Erfahrungen zu vermuten; genaue Berechnungen waren hier deswegen nicht anzustellen, weil diese Versuche Monate lang gedauert hatten, wodurch wiederholtes Umfüllen in neue Flaschen nötig war, sobald nämlich die Hälse zu kurz geworden waren.

Es schien daher nötig, noch einen ausschlaggebenden Versuch zur Prüfung obiger Annahmen anzustellen. Zu diesem Zwecke wurden auf RbJ_5 resp. RbJ_7 resp. RbJ_9 berechnete Mengen von RbJ und Jod in geschlossenen Röhren zusammengeschmolzen, die Röhren zertrümmert und der fein gepulverte Inhalt mit Benzol geschüttelt, nachdem Analysen verschiedener Portionen gleichmäfsige Durchmischung der Schmelzen angezeigt hatten. Es stellten sich nach genügend langem Schütteln in den Flaschen mit RbJ_5 und RbJ_7 die Titer 6.95 resp. 6.93 ein, was im Einklang mit den früheren Resultaten beweist, dafs RbJ_3 ohne Bildung von RbJ_5 in RbJ_7 übergeht, also RbJ_5 bei 25° nicht existiert. RbJ_9 zeigt die Tension entsprechend dem Titer 8.18.

Der Mittelwert der Titer aus sämtlichen Bestimmungen ist somit für $\text{RbJ}_7 : \text{RbJ}_3$ 6.95 und für $\text{RbJ}_9 : \text{RbJ}_7$ 8.01, entsprechend den relativen Jodtensionen 0.63 und 0.73.

Bemerkenswert war bei diesen letzten Versuchen, dafs sich nicht sofort die Gleichgewichtskonzentration im Benzol einstellte, sondern erst eine bedeutend höhere, die dann bei mehrtägigem Schütteln auf die oben angegebenen Werte zurückging und nun konstant blieb. Dies beweist, dafs die erstarrten Schmelzen von

Monojodid und Jod, woraus die Bodenkörper bestanden, die beiden Komponenten wesentlich noch unverbunden enthalten haben, offenbar weil bei der Schmelztemperatur das Gleichgewicht einer fast vollständigen Dissoziation entspricht, die sich auch in der Kälte noch einige Zeit erhält. Erst allmählich stellt sich der einer viel geringeren Dissoziation entsprechende kalte Gleichgewichtszustand her, wie das auch SACKUR¹ bei den Cu-Zn-Legierungen beobachtete. Die allgemeine Langsamkeit der Reaktionen fester Stoffe ist also auch für ihre Dissoziation maßgebend.²

Cäsium-Polyjodide.

Aus dem Cäsiumjodid, das KAHLBAUM speziell für uns rein hergestellt hatte, wurde nach den Angaben von WELLS³ Trijodid in sehr beständigen, prachtvollen Kristallen gewonnen; ferner das Pentajodid, das aber keine so guten Kristalle und auch etwas schwankende Analysen lieferte, wie das auch WELLS angibt. Beide Körper wurden mit Benzol geschüttelt und bei CsJ_3 der minimale Jodtiter von 0.0338 festgestellt. Es gelang, denselben Druck auch durch Schütteln von CsJ mit einer Benzollösung vom Titer 2.78 zu erhalten.

Sowohl CsJ_3 wie CsJ_5 wurden mit gesättigten Jod-Benzollösungen behandelt, wobei eine Jodaufnahme entsprechend der Bildung CsJ_9 festgestellt wurde, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Tabelle 11.

Jodaufnahme durch CsJ_5 .
Am Boden 4.078 g = 6 mmol CsJ_5 .

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter	vom Bodenkörper aufgenommen
0	91	9.93	
3		8.27	
7		8.0	
12		7.7	
30		6.73	24 mmol J_1 *

$\text{CsJ}_5 : \text{J}_1 = 6 : 24 = 1 : 4$ entsprechend CsJ_9 .

* Nach Abzug des zur Titration verbrauchten Jods.

¹ Habilitationsschrift (1905), Breslau.

² Siehe ABEGG, *Z. f. Elektroch.* 12 (1906), 433.

³ *Z. anorg. Chem.* 1, 85.

Tabelle 12.

Jodaufnahme durch CsJ_3 .
Am Boden 6.82 g = 13.2 mmol CsJ_3 .

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter	vom Bodenkörper aufgenommen	Bodenkörper Bruttoformel
0 60	50	10.32 5.62	23.5 m-atom. J_1	$\text{CsJ}_{4.78}$
0 12	50	10.78 5.63		
0 8	50	10.53 6.03	22.2 "	$\text{CsJ}_{8.4}$
0 8	44	6.03 + 2.77 g Jod 9.1		
0 6	42	9.1 + 1 g Jod 10.4	2.0 "	$\text{CsJ}_{9.18}$

81.9 mmol J_1
auf 13.2 mmol CsJ_3
 $\text{CsJ}_3 : \text{J}_1 = 13.2 : 81.9 = 1 : 6.2$

Tabelle 13.

Abbau von CsJ_9 .
Am Boden 11.83 g = 9.27 mmol CsJ_9 .

Dauer in Tagen	Benzol in ccm	Jodtiter		vom Bodenkörper abgeb. m-atom. J_1	Bruttoformel d. Bodenkörpers
6	30	4.4	5.65	3.7	$\text{CsJ}_{8.6}$
2	12	0	5.63		
2	15	0	5.65		
2	15	0	5.63		
2	15	0	5.62		
2	15	0	5.62	40.5	$\text{CsJ}_{4.3}$
4	15	0	2.7		
2	15	0	1.69	5.9	$\text{CsJ}_{3.2}$
14	10	0	1.69		
4	10	0	1.68		
5	38	0	0.62*	2.4	$\text{CsJ}_{1.9}$

* Dieser Titer entsprach noch nicht dem Gleichgewicht. Vermutlich war noch nicht alles CsJ_9 zersetzt, aber doch auch schon CsJ entstanden. Der Versuch verunglückte, so daß die Einstellung des $\text{CsJ} : \text{CsJ}_9$ -Gleichgewichts hier nicht mehr konstatiert werden konnte.

Tabelle 14.

Abbau von CsJ_9 .
4.96 g CsJ_9 am Boden.

Dauer in Tagen	Benzol in cem	Jodtiter		
		vorher	nachher	
5	10	5.1	5.7	} Mittel 5.65
2	8	4.4	5.63	
6	10	4.4	5.65	
2	15	2.9	5.63	
2	8	0.0	5.64	
2	8	0.0	5.65	
2	8	0.0	5.42	
6	5	0.0	4.12	

In dem einen Falle (Tabelle 11) war gleich von Anfang an soviel Jodlösung hinzugefügt worden, daß die Lösung, nachdem die für CsJ_9 nötige Menge herausgenommen war, noch über dem Gleichgewichte lag, in den beiden anderen Fällen (Tabelle 12 und 13) stellte sich bei mehreren Jodzusätzen ein Titer ein, der um weniger als 1 % um den Mittelwert 5.63 schwankt. Dieser entspricht einer Lösung, die mit CsJ_9 im Gleichgewicht ist, wie durch den Abbau (Tabelle 14) sichergestellt wurde; und daß er gleichzeitig CsJ_3 entspricht, geht aus Tabelle 12 mit ebenso großer Sicherheit hervor.

Es steht hiernach fest, daß unter dem Jodtiter 0.0338 CsJ mit CsJ_3 und unter 5.63 CsJ_3 mit CsJ_9 im Gleichgewicht ist. Außerdem findet sich beim Abbau von CsJ_9 (Tabelle 13) noch ein Haltepunkt des Titers bei 1.69, der sich auch (zu 1.68) einstellte, als das auf nassem Wege nach WELLS und WHEELER¹ bereitete CsJ_5 mit Benzol längere Zeit geschüttelt wurde. Man könnte also denken, daß mit der Verbindung CsJ_5 diese Tension zusammenhängt, und sie sich beim Abbau von CsJ_9 einstellen müßte, sobald CsJ_9 aufgebraucht ist; es bliebe dann nur auffällig, daß dieses Penta-jodid sich nicht regelmäfsig beim Jodieren von CsJ_3 bildet, welches ja in Tabelle 12 direkt in CsJ_9 übergeht. Man könnte das durch bevorzugte Bildung von CsJ_9 bei fehlenden Keimen von CsJ_5 plausibel machen. Nun müßte aber nach OSTWALD² aus thermodyna-

¹ Z. anorg. Chem. 2 (1892), 255.

² Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2. Aufl. II, 2, S. 538.

mischen Gründen zwischen den Tensionen der Jodierungsstufen folgende Beziehung bestehen:

$$2 \log P_{\text{CsJ}_9, \text{CsJ}_5} + \log P_{\text{CsJ}_5, \text{CsJ}_3} = 3 \log P_{\text{CsJ}_9, \text{CsJ}_3}.$$

Setzt man hierin

$$P_{\text{CsJ}_9, \text{CsJ}_3} = 5.63, \quad P_{\text{CsJ}_5, \text{CsJ}_3} = 1.69,$$

so berechnet sich

$$P_{\text{CsJ}_9, \text{CsJ}_5} = 10.3.$$

Dieser Wert scheint also angesichts der Tabelle 11 ausgeschlossen; denn hier wird CsJ_5 unter erheblich kleineren Jodtitern als 10.3 (nämlich bis herab zu 6.7) zu CsJ_9 jodiert. Nun ist aber nach den Erfahrungen beim Rb-Polyjodid möglich, daß das Präparat nach WELLS und WHEELER noch gar kein Individuum war, d. h. sich noch im Dissoziationszustand in Gestalt einer Mischung von $\text{CsJ}_3 + \text{J}_2$ befand. Dafür spricht schon die Angabe dieser Autoren, daß dieses Präparat Joddampf ebenso schnell wie reines Jod abgibt, während es nach dem Gleichgewichtstiter 1.69 nur etwa 0.154 der Tension des reinen Jods haben könnte. Mit dieser Deutung sind alle unsere Resultate im Einklang.

Die Existenz einer Jodierungsstufe zwischen CsJ_3 und CsJ_9 wurde auch erwiesen, indem CsJ_3 mit Jod-Benzollösung vom ungefähren Titer 6 geschüttelt auf den konstanten Titer 1.71 herabging. Alle diese Versuche erweisen allerdings nicht, ob die Zwischenstufe CsJ_5 oder vielleicht CsJ_7 ist. Infolge der großen Trägheit, mit der sich diese Zwischenstufe bildet, wurde die Untersuchung in diesem Punkte nicht zu Ende geführt.

Es existieren also bei 25° folgende festen Alkali-Polyjodide:

	J_3	J_5	J_7	J_9
Li	—	—	—	—
Na	—	—	—	—
K	—	—	KJ_7	—
NH_4	NH_4J_3	—	—	—
Rb	RbJ_3	—	RbJ_7	RbJ_9
Cs	CsJ_3	$(\text{CsJ}_5 \text{ oder } \text{CsJ}_7)$		CsJ_9

Die oben (meist in 0.1 n. Thiosulfattiter) gefundenen Werte liefern nach Umrechnung in relative Jodtensionen folgende Zusammenstellung:

CsJ_3	: CsJ	= 0.00331
RbJ_3	: RbJ	= 0.0256
NH_4J_3	: NH_4J	= 0.053
CsJ_5 (od. CsJ_7)	: CsJ_3	= 0.155
CsJ_9	: CsJ_3	= 0.514
KJ_7	: KJ	= 0.611
RbJ_7	: RbJ_3	= 0.63
RbJ_9	: RbJ_7	= 0.732
CsJ_9	: CsJ_5	= 0.94 ber. ¹
Jod		= 1.

Die hier angewandte Methode empfiehlt sich besonders zur Aufsuchung solcher Verbindungen, die durch hohe Temperaturen soweit zerfallen, daß sie sich bei der thermischen Analyse (siehe Teil III) nicht mehr auffinden lassen. Sie würde sich z. B. auch für die Untersuchung der Polysulfide, die soeben auf andere wohl weniger bequeme Weise von W. BILTZ und WILKE-DÖRFURT² ausgeführt ist, oder der Polyborate³ eignen.

Konzentrierte Lösungen von Jod und Jodkalium in Wasser.

Die bei der Untersuchung der Kalium-Polyjodide auftretenden Störungen infolge des Eindringens von Wasser in die Flaschen veranlaßten uns, die Löslichkeit von Jod in sehr konzentrierten Jodkaliumlösungen und die von KJ in starken Jodlösungen zu untersuchen, um das Optimum der Polyjodidbildung in der Lösung, d. h. den größten Wert des Verhältnisses J:KJ festzustellen und die Konzentration an Jod und Jodkalium, die diesem Verhältnis entspricht.

Bei den großen Mengen von KJ und Jod, die bei den Benzolversuchen immer angewendet wurden, konnten geringe Wassermengen, wie sie durch den Stopfen in die Flaschen eindringen, nur gesättigte Lösungen bilden.

Schon DOSSIOS und WEITH⁴ haben im Jahre 1869 festgestellt, daß die Löslichkeit von J in Jodkaliumlösungen mit zunehmenden KJ-Gehalt stark zunimmt. Für verdünnte KJ-Lösungen von 0.1

¹ Für CsJ_9 : CsJ_7 würde sich ergeben = 5.6 also viel über Joddruck!

² *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 297.

³ AUERBACH, *Z. anorg. Chem.* **37**, 353; P. MUELLER, Dissert. Breslau.

⁴ DAMMER, Handbuch.

bis 0.005 n haben dann NOYES und SEIDENSTICKER¹ gefunden, daß das Verhältnis J:KJ konstant und kleiner als 1J₂:1KJ ist, was mit den Resultaten von JAKOWKIN² übereinstimmt, der für dieses Konzentrationsbereich eine gut stimmende Dissoziationskonstante für $\text{KJ}_3 \rightleftharpoons \text{KJ} + \text{J}_2$ berechnen konnte.

BRUNER³ hat die Angaben von DOSSIOS und WEITH bestätigt und festgestellt, daß das Verhältnis J:KJ eine Funktion der KJ-Konzentration ist und zwar gleichsinnig mit dieser wächst.

Seine Zahlen, sowie die von DOSSIOS und WEITH beziehen sich auf 0.06 bis 0.745 n. KJ-Lösungen; wir haben KJ-Lösungen von 1.9 bis 5.5 n. untersucht und solche, die KJ als Bodenkörper hatten und wechselnde Mengen Jod enthielten. Die Tabelle 15 zeigt die erhaltenen Werte, die ersten sind von BRUNER, WEITH und DOSSIOS, aber auf Normalität umgerechnet, um ihre Werte, die teils in Prozentgehalt in Gramm, teils in Normalität angegeben waren, mit den unsrigen vergleichbar zu machen:

Tabelle 15.
Löslichkeit von Jod in KJ-Lösungen.

Nr.	n. KJ	n. J-Atome	KJ : J	
1	0.06	0.06	1 : 1	
2	0.12	0.125	1 : 1.04	BRUNER
3	0.24	0.25	1 : 1.04	
4	0.36	0.39	1 : 1.08	
5	0.48	0.545	1 : 1.08	
6	0.60	0.7	1 : 1.16	
7	0.665	0.78	1 : 1.17	DOSSIOS u. WEITH
8	0.718	0.88	1 : 1.23	
9	0.765	0.95	1 : 1.24	
10	1.91	3.29	1 : 1.72	HAMBURGER
11	2.85	5.45	1 : 1.92	
12	4.51	11.52	1 : 2.55	
13	5.36	17.12	1 : 3.19	
14	5.55	17.16	1 : 3.1	

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden so ausgeführt, daß Jodkaliumlösungen verschiedener Konzentrationen mit Jod gesättigt und ihr Jodgehalt titriert wurden. Zu diesen wurde dann, um Punkte

¹ l. c.

² l. c.

³ Zeitschr. phys. Chem. 26, 150.

Tabelle 16.
Löslichkeit von KJ in Jodlösungen.

n. KJ	n. J-Atome	KJ : J
6.15	0.00	
6.23	3.64	1 : 0.585
6.40	11.11	1 : 1.735
6.36	13.16	1 : 2.07
6.33	13.2	1 : 2.08
6.24	17.03	1 : 2.73

der KJ-Sättigungskurve zu erhalten, KJ im Überschufs hinzugefügt. Die Lösungen waren tief dunkelblau und zeigten perlmuttartigen Schimmer; sie waren vollkommen undurchsichtig, so dafs mit dem Auge nie festgestellt werden konnte, ob Bodenkörper vorhanden war. Die spezifische Gewichtsbestimmung der Lösung 1:3.10 (Tabelle 15, Nr. 14) ergab den aufserordentlich hohen

Gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Jod und Jodkalium in Wasser.

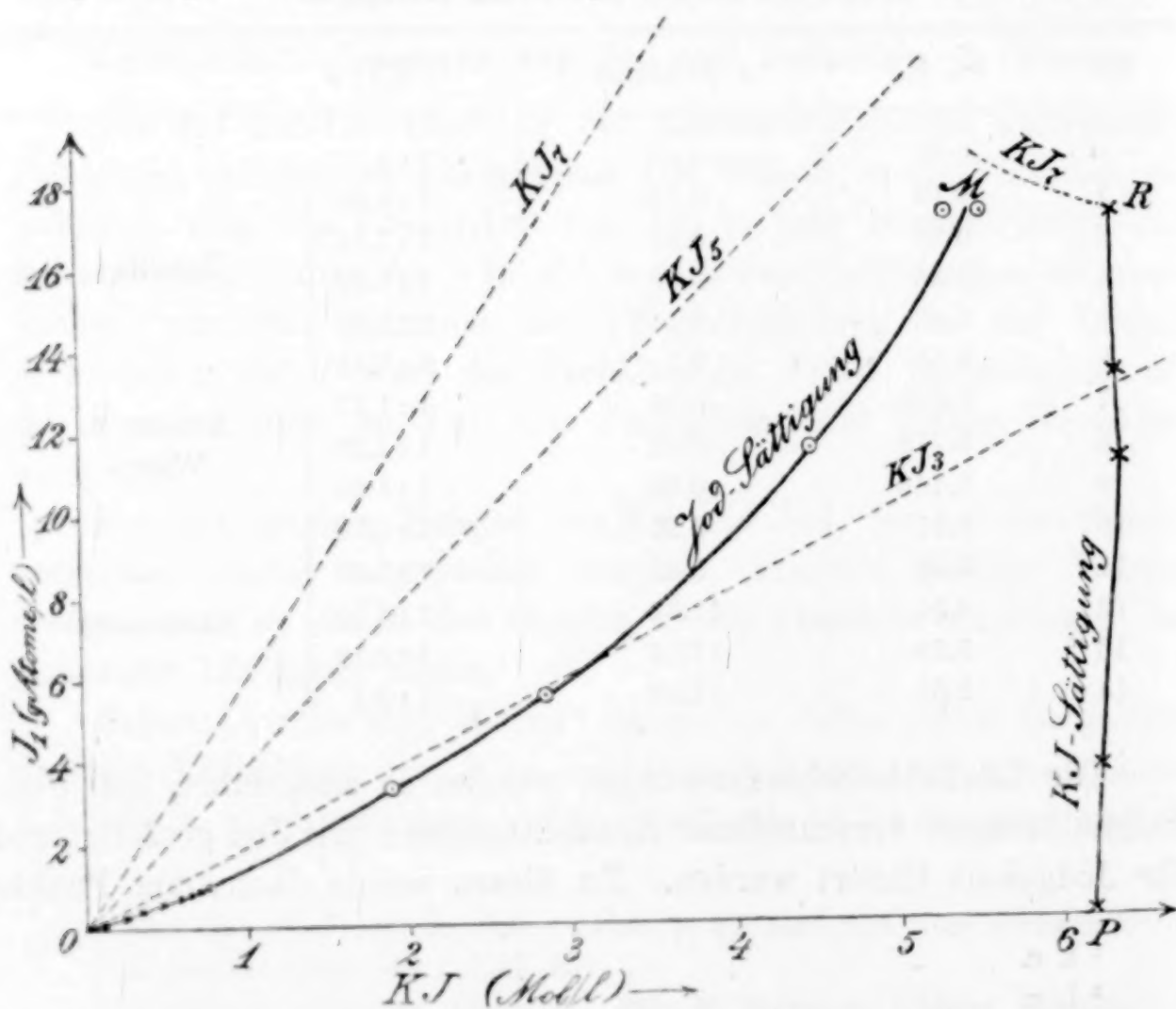


Fig. 2.

Wert von 2.75. Zur Titration wurde 1 ccm mittels einer für Aufnahme geeichten Pipette in einen 10 ccm-Kolben gebracht und nach Hinzufügen einer abgewogenen Menge Jodkalium, um das Ausfallen von Jod zu verhindern, mit Wasser aufgefüllt. Dazu ist bei an Jod sehr konzentrierten Lösungen, wie aus der Kurve ersichtlich, oft viel mehr KJ nötig, als die Lösung enthält. So z. B. im extremen Falle 13 war durch Verdünnen auf das 10fache Volumen die Lösung 1.71 n. an Jod und 0.54 n. an KJ. Eine 1.71 n. Jodlösung ist aber nur in einer an Jodkalium ca. 1.5 n. Lösung möglich. Es mußte also mindestens doppelt so viel Jodkalium hinzugefügt werden, als die Lösung vorher enthielt, um das Ausfallen von Jod zu verhindern.

Titriert wurde dann in 1 ccm dieser Lösung zuerst das Jod mit Thiosulfat und dann das gesamte Jodion mit Silbernitrat. Es wurden immer mehrere Titrationsen von jeder Lösung gemacht und gute Übereinstimmung gefunden. Der Jodgehalt war direkt aus dem verbrauchten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ berechenbar, also recht genau bestimmbar. Die KJ-Konzentration berechnete sich aus der Anzahl Mol verbrauchten AgNO_3 (Mol. verbr. Thios. + Mol. zugefügten KJ).

Die Versuchsfehler liegen hier einerseits in der Pipettierung von so ungeheuer konzentrierten Lösungen, wo schon dadurch, daß man nicht nur bis zur Marke aufsaugt, sondern etwas höher und dann abfließen läßt, die Benetzung über die Marke einen merklichen Fehler bedingt. Andererseits liegen sie für die Jodkaliumbestimmungen in dem Umstande, daß sie als Differenz der zwei großen Zahlen: Gesamt-Jodionkonz. — (Jodkonz. + hinzugewogenes Jodkalium) bestimmt wird. Anwendung von geeigneten Pipetten und Bestimmung von J und KJ in getrennten Portionen hätten diese Fehler stark reduziert; da es für unseren Zweck aber nur auf einen Überblick über die Verhältnisse ankam, so begnügten wir uns mit den bei sorgsamem Arbeiten auf obige Weise erhaltenen Resultaten.

Tabelle 16 enthält die Löslichkeit von Jodkalium in verschiedenen konzentrierten Jodlösungen bei 25°.

Zunächst bestimmten wir die Löslichkeit von KJ in Wasser; die vorhandenen Bestimmungen von MULDER und von DE COPPET¹, die Gramm KJ in 100 g Wasser angeben, waren nicht verwendbar, da wir die Normalität einer gesättigten Lösung kennen mußten. Aus alten spezifischen Gewichtsbestimmungen starker Jodkaliumlösungen

¹ LANDOLDT BÖRNSTEIN, III. Aufl., S. 545.

von KREMERS¹ und den Zahlen von MULDER berechnete sich eine mit der von uns gefundenen gut übereinstimmende Löslichkeit.

Eine bei 25° gesättigte KJ-Lösung ist danach 6.15 n. an KJ, enthält also 1002 g im Liter Lösung.

Tragen wir die Werte der Tabellen in ein Koordinatensystem ein (Kurve S. 428), dessen Abzissen den KJ-Gehalt und dessen Ordinaten den Jodgehalt der Lösungen bedeuten, so stellt die Kurve *OM* die Löslichkeitskurve von Jod bei steigendem Zusatz von Jodkalium und *PR* die Löslichkeitskurve von Jodkalium bei steigendem Zusatz von Jod dar. Längs *OM* ist Jod Bodenkörper, längs *PR* Jodkalium. Von der Kurve *MR* ist nur der Punkt *R* bestimmt, der übrige Verlauf hypothetisch.

Die einzige oben von uns festgestellte Verbindung von Jod und KJ ist KJ_7 . Da das Zusammensetzungsverhältnis der Lösung den diesem Bodenkörper entsprechenden Wert $\text{KJ} : \text{J}_1 = 1 : 6$ in der Nähe der gemeinsamen Sättigung nicht entfernt erreicht, so befindet sich bei 25° KJ_7 — als Doppelsalz aufgefaßt — in seinem Umwandlungsintervall, es ist ohne, und zwar großen, Überschufs einer seiner Komponenten in Berührung mit Wasser nicht beständig, sondern spaltet Jod ab.

Wie die Tabellen und die Kurve zeigen, liegt die Zusammensetzung der jodgesättigten Lösungen bis über 3 n. KJ unterhalb der Formel KJ_3 und bleibt selbst bis in die Nähe der KJ-Sättigung noch weit unter KJ_7 . Ganz im Anfang schneidet die Jodkurve natürlich einmal sämtliche punktiert eingezeichneten Linien für die Verhältnisse KJ_3 , wie KJ_5 und KJ_7 , da für $\text{KJ} = 0$ die Löslichkeit *J* einen endlichen wenn auch sehr kleinen Wert, nach NOYES und SEIDENSTICKER² 0.00134 n., besitzt.

Auffallend vom molekulartheoretischen Standpunkt ist die verschwindend kleine Löslichkeitsbeeinflussung des KJ durch Jod. Man ist versucht zu denken, daß die Konstanz des Löslichkeitsproduktes $(\text{K}') \cdot (\text{J}')$ in der KJ-gesättigten Lösung eine starke Erhöhung der K' -Konzentration verlangen sollte, wenn durch Jodzusatz J' -Ionen in Polyjodid-Ionen verwandelt werden. Zur Erklärung müßte man annehmen, daß KJ_3 resp. die anderen in der Lösung nebeneinander sich bildenden Polyjodide viel stärker als KJ ionisiert wären, oder daß die Änderung des Lösungsmittels durch die Zusätze ent-

¹ *Pogg. Ann.* 108 (1859), 115.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 27, 359.

sprechend löslichkeitsvermindernd einwirkt. Die erstere an sich nicht un plausible Deutung steht aber im Widerspruch mit Befunden von DAWSON¹, der für die Polyjodide geringere Ionisation als für Monojodid fand. Für den letzten auf der KJ-Kurve bestimmten Punkt wurde durch Schütteln mit Benzol die Jodtension gleich dem Gleichgewicht $KJ_7 : KJ$ festgestellt. Es ist also hier außer KJ noch KJ_7 Bodenkörper, d. h. hier schneidet die Löslichkeitskurve von KJ_7 diejenige von KJ. Wo die KJ_7 -Kurve die J-Kurve schneidet, ist nicht festgestellt worden, da dies von unserem Ziel zu weit abgeführt hätte. Doch erscheint es lohnend, die phasentheoretische Untersuchung des Systems $KJ + J$ in dieser Richtung und für verschiedene Temperaturen noch weiter zu verfolgen. Wenn überhaupt bei erreichbarer Temperatur, so dürfte erst erheblich unterhalb 25° KJ_7 aus dem Umwandlungsintervall in das Gebiet der Stabilität gelangen.

Erstarrungskurven von Jod-Jodkaliumgemischen.

Die Aufnahme der Schmelz- und Erstarrungskurven von wechselnden Mengen der Bestandteile ist eine weitere Methode² zur Entdeckung fester Verbindungen, die besonders von ROOZEBOOM, TAMMANN und ihren Mitarbeitern mit Erfolg benutzt wurde.

Wir benutzten auch diese Methode für einige Fälle in folgender Weise:

Abgewogene Mengen von Jod und Jodkalium wurden in einem in der Mitte etwas verengten Rohr innig gemischt, und ein mit Asbestwolle umwickeltes Thermometer so hineingesteckt, daß der Asbestpfropfen auf der Verengung der Röhre aufsafs, um das Verdampfen von Jod zu hindern. Die beim Erhitzen in den Asbestpfropfen destillierende Jodmenge war im Verhältnis zu seiner Gesamtmenge zu vernachlässigen, da immer 20—30 g Substanz angewendet wurden. Die Erhitzung geschah in einem großen Sandbade, das gut mit Asbestpapier umwickelt war, um die Abkühlung möglichst zu verlangsamen. Die Röhre mit der Schmelze wurde mittels eines Korkstopfens in ein weiteres Rohr eingesetzt, um sie mit einem Luftmantel zu umgeben, und dieses bis zum Rande in

¹ *Centrbl.* 1991 I, 214.

² KREMANN, der sie ebenfalls mehrfach benutzte und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 1023 meint, daß es die einzige sei, hat die auch sehr allgemeine oben angewandte Tensionsmethode jedenfalls übersehen.

das Sandband vergraben und mit Asbestpappe zugedeckt. Die Temperatur wurde mit einem einfachen, in ganze Grade geteilten Thermometer gemessen, bei dem Ablesen mit der Lupe 0.1° noch gut zu schätzen erlaubte. Die Abkühlung im Sandbade wurde messend verfolgt. Die Schmelze wurde während des Erstarrens mit dem Thermometer oder einem Rührer aus starkem Platindraht, der um das Thermometer gewickelt war, gerührt; trotzdem traten immer mehr oder weniger starke Unterkühlungen ein. Die Temperatur wurde jede halbe oder ganze Minute notiert und jede Kurve dreimal aufgenommen, wobei recht gut übereinstimmende Werte für die Knickpunkte erhalten wurden. Die Dauer der Erstarrung des Eutektikums betrug oft bis $\frac{1}{2}$ Stunde, während vor- und nachher die Temperatur pro Minute um $\frac{1}{2}^{\circ}$ gesunken war. Im folgenden sind die Zahlen von zwei Versuchen angeführt:

1. Gehalt: 22.3 Mol % KJ.

Zeit in Min.	Temp. in $^{\circ}$	Zeit in Min.	Temp. in $^{\circ}$	Zeit in Min.	Temp. in $^{\circ}$	Zeit in Min.	Temp. in $^{\circ}$
0	94	11	83.5	22	81.3	33	81
1	93.2	12	83	23	81.3	34	80.7
2	92.2	13	82.1	24	81.3	35	80.5
3	91	14	81.5	25	81.3	36	80.2
4	90.2	15	81	26	81.3	37	80
5	89.2	16	80.9	27	81.3	38	79.7
6	88.2	17	81.1	28	81.3	40	78.7
7	87.2	18	81.3	29	81.3	42	77.5
8	86.2	19	81.5	30	81.3	44	75
9	85.2	20	81.3	31	81.3	46	72
10	84.2	21	81.3	32	81.3	47	69.5

2. Gehalt: 11.1 Mol % KJ.

0	113	15	99.5	30	95.2	45	81.5
1	112	16	99.7	31	94.7	46	81
2	111	17	100.2	32	94	47	80.5
3	110	18	100.2	33	93.5	48	80.2
4	109.2	19	100	34	92.7	49	80.2
5	108.2	20	99.7	35	91	50	80.5
6	107.3	21	99.5	36	90.5	51	80.6
7	106.2	22	99.2	37	89.2	52	80.7
8	105.5	23	99	38	88.5	53	80.5
9	104.7	24	98.5	39	87.5	54	80
10	103.9	25	98	40	86.9	55	79.7
11	102.9	26	97.5	41	85.9	56	78.5
12	101.2	27	97	42	84	57	77.9
13	101.2	28	96.5	43	83.2	58	76.5
14	100.2	29	96	44	82	59	75

Die Zahlen zeigen in Versuch 1 einen scharfen Haltepunkt bei 81.3° , der auch bei zwei weiteren Versuchen mit derselben Schärfe

ausgeprägt war. Versuch 2 zeigt zwei Haltepunkte bei 100.2° und ca. 80.5° , die gleichfalls in mehrmaligen Bestimmungen bis auf wenige Zehntel Grad wiederkehrten. Das aus sämtlichen Versuchen zusammengestellte Schmelzdiagramm (Kurve 3) zeigt, daß zuerst, entsprechend der Theorie, eine Schmelzpunktniedrigung des Jods auftritt. Die in diesem Intervall aufgenommenen Kurven, zu denen auch die von Versuch 2 gehört, zeigen die im Diagramm verzeichneten zwei Knickpunkte beim Anfang- und Endpunkt der Erstarrung.

Schmelzpunkte von Jod-Jodkaliumgemischen.

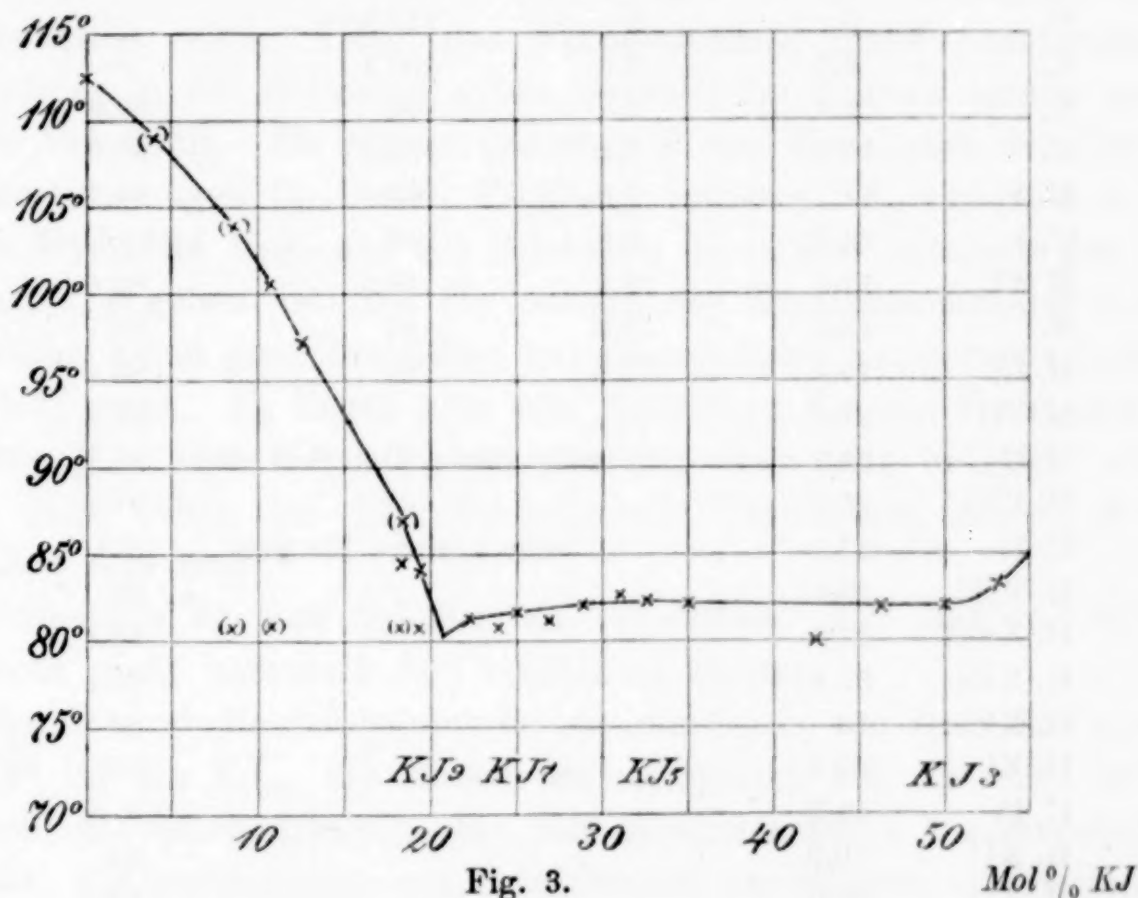


Fig. 3.

Das Eutektikum liegt bei ca. 80.5° . Die Zusammensetzung der Schmelze, die dem Eutektikum entspricht, ist etwas jodärmer als KJ_9 , was auf die Nichtexistenz dieser Verbindung hindeutet. Wäre überhaupt keine Verbindung zwischen KJ und J vorhanden, so müßte jetzt der aufsteigende Ast der Schmelzkurve von KJ beginnen; dafür sind zwar keine Anzeichen vorhanden, es zeigt sich aber auch kein ausgeprägtes Maximum, sondern alle Schmelzen mit steigendem Jodkaliumgehalt erstarren bei konstanter Temperatur, die von dem früher gefundenen Eutektikum bei 80.5° nach und nach etwas ansteigt, bis sie kurz hinter KJ_7 entsprechenden Gemischen deutlich etwas über 82° liegt. Nur bei der letzten untersuchten Schmelze mit dem größten Jodkaliumgehalt wurde 83° gefunden.

In der folgenden Tabelle und in der Kurventafel Fig. 3 konnten wir außer unseren (H) auch eine Reihe von Bestimmungen (K) aufnehmen, die Hr. J. KOPPEL-Berlin unabhängig von uns gemacht hatte, ehe er erfuhr, daß wir damit bereits beschäftigt waren. Wie man sieht, stehen sie mit den unseren in fast absoluter Übereinstimmung. Die Kurvenpunkte, die von uns beiden bestimmt wurden, sind in () gestellt.

	KJ Mol.-%	Gef. %	Schmelzp. (Anfangsp.)	Haltep. (Eutekt.)
K.	0	0	112°	—
H.	0	0	112.5	—
K.	3.9	2.6	109.1	—
K.	8.5	5.7	104	80.9
K.	10.8	7.4	100.6	80.6
H. V	11.1	7.5	100	80.7
H. I	12.6	8.6	97	nicht beob.
H. VI	18.5	12.9	84.5	80.8
K.	18.5	12.9	87	80.7
H. IX	19.4	13.6	84	80.8
H. VII	22.3			81.3
H. III	24.2	sehr starke Unterkühlung		[80.5]
H. XVI	25.0			81.3
H. II	27.3	sehr geringe Mengen		[81]
H. VIII	28.4			82
H. XVII	31.0			82.5
H. XIII	32.4			82.2
H. XV	35			82
H. XI	42.6			(80)
H. IV	45.7			81.9
H. XII	50.0			82
H. XIV	53.0			83.2

Weitere Schmelzen wurden bisher nicht untersucht, weil, wie Versuche im zugeschmolzenen Rohr gezeigt hatten, diese erst bei viel höheren Temperaturen schmelzen, so daß im offenen Rohr das Jod wegdamfen würde. Es sind also Anzeichen dafür vorhanden, daß hier die Jodkaliumschmelzkurve anzusteigen beginnt.

KREMANN¹ hat nun in ausgedehnten Untersuchungen über die Schmelzen dissoziierender Verbindungen festgestellt, daß ihre Schmelzkurven ein mehr oder weniger abgeflachtes Maximum zeigen, das dadurch erklärlich ist, daß die Dissoziationsprodukte Schmelzpunkt erniedrigend wirken. Er hat Fälle beobachtet, wo die Schmelzkurve der chemischen Verbindung durch die gerade Ver-

¹ *Monatsh.* 12 (1904), 15.

bindungslinie der beiden Eutektika dargestellt wird; auch findet er oft um weniger als 1° voneinander entfernt liegende Eutektika. So liegen beim Gemisch Trinitrobenzol + Naphthalin die Eutektika bei 71° und 72° , beim m. Dinitroluol + Naphthalin liegt das eine Eutektikum bei 50.3° , das andere bei 50.5° und das Maximum bei 50.8° .

Analog dürfen wir annehmen, daß in unserem Falle 80.5° und 82° die Eutektika sind und das Maximum infolge der starken Dissoziation der Schmelze so sehr erniedrigt ist, daß der Beginn der Erstarrung nur wenig über dem eutektischen Punkt liegt und deshalb nicht deutlich als zweiter Knickpunkt der Erstarrungskurven wahrnehmbar wird. Über das Vorhandensein eines bestimmten Polyjodides in der Schmelze geben deshalb die Kurven keinen genauen Aufschluß. Sie stehen jedoch mit den Resultaten der Tensionsbestimmungen im besten Einklang, insofern KJ_7 zwischen den beiden Eutektika liegt und die Schmelze, deren Kurventabelle durch Versuch 1 gegeben ist und die nahezu der Zusammensetzung KJ_7 entspricht, einen ganz besonders gut ausgeprägten Erstarrungspunkt bei 81.3° zeigt. Es liegen also alle Anzeichen für das Vorhandensein von KJ_7 auch hier vor, um so mehr, wenn man bedenkt, wie stark diese schon bei 25° dissoziierende Verbindung bei ca. 80° gespalten sein muß.

Jedenfalls ist aus den Kurven ersichtlich, daß Jod und KJ -Gemische nicht unterhalb 80° schmelzen können.

Damit sind die Schmelzpunktsbestimmungen von JOHNSON¹ und WELLS² für ein KJ_8 , die dessen Schmelzpunkt bei 45° resp. 38° angeben, als falsch erkannt. Sie sind zweifellos durch Wassergehalt entstellt; wir beobachteten sogar bei reinem aus Wasser auskristallisierenden Präparat schon bei ca. 30° Schmelzung in der Kapillare.

In der Tat kann man durch bloßes Behauchen eines Jodkalium-Jodgemisches seinen Schmelzpunkt von 80° auf 40° und tiefer herunterdrücken.

Die Erstarrungskurven von RbJ_9 zeigen einen Schmelzpunkt von 81.3° , der sich bei zwei Versuchen sehr scharf einstellte. Erstarrungskurven von Cäsiumpolyjodiden wurden nicht aufgenommen, jedoch weist die Angabe von WELLS, daß alle künstlichen Gemische von der Zusammensetzung CsJ_4 bis CsJ_9 durchweg bei der gleichen Temperatur von 73° schmelzen, darauf hin, daß dort die Verhältnisse ähnlich liegen, wie beim Kalium. Der Ansicht

¹ Journ. Chem. Soc. 1877 I, 249.

² Z. anorg. Chem. 1, 442.

von WELLS¹, es sei höchst merkwürdig, daß dieser Schmelzpunkt bei 73° liege, also niedriger als der von CsJ₃ und Jod, können wir heute natürlich nicht mehr beistimmen, da wir wissen, daß ein Eutektikum immer niedriger schmelzen muß als seine Bestandteile.

Von Interesse ist auch, die Schmelzpunktserniedrigung des Jods durch den Jodidzusatz mit der nach VAN'T HOFF berechenbaren zu vergleichen. Die Molarerniedrigung E des Jods beträgt, da sein Schmelzpunkt in absoluter Temperaturzählung 386°, seine Schmelzwärme 11.7 cal./g beträgt

$$E = \frac{2 \cdot 386^2}{1000 \cdot 11.7} = 25.4^\circ$$

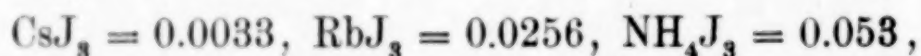
für 1 Mol gelösten Stoffes in 1000 g = $\frac{1000}{254} = 4$ Mol J₂. Es ergeben sich daraus für die Schmelzpunktserniedrigungen

$\Delta =$	3°	8°	12°	25°	32°
berechnet für KJ %	2.9	7.4	10.7	20	24
statt der angew. KJ % = 3.9		8.5	10.8	18	21

also in ziemlich naher Übereinstimmung. Bei geringen KJ-Konzentrationen wäre danach die Depression zu klein, bei großen zu hoch. Ersteres könnte auf Assoziation der KJ-Molekeln deuten, letzteres von der Bindung der lösenden J₂-Molekeln an das gelöste KJ herrühren.

Zusammenfassung.

Überblicken wir noch einmal das, was aus den vorstehenden Untersuchungen über die Beständigkeit der festen Polyjodide der Alkalien folgt, so finden wir, wenn wir zunächst die Trijodide nach ihren aufsteigenden Jodtensionen ordnen, die Reihenfolge:

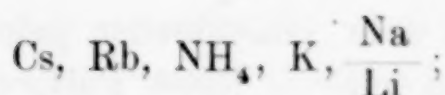


und jedenfalls Kalium-, Natrium- und Lithium-Trijodid sich hier anschließend, da sie bei 25° nur deshalb nicht existieren können, weil ihre Tensionen größer sind als die des reinen Jods.

Die gegenseitige Reihenfolge dieser drei hypothetischen Trijodide läßt sich vorläufig nicht feststellen. Einen Anhalt über deren Abstufung erhält man jedoch durch die Tatsache, daß Kalium bei 25° ein anderes Polyjodid KJ₇ bildet, während bei Na und Li auch dies nicht der Fall ist.

Ordnet man also die Alkalien nach der Tendenz zur Polyjodidbildung schlechthin, so ergibt sich die Reihenfolge:

¹ Z. anorg. Chem. 2, 255.



also etwa so, wie die Löslichkeitsreihenfolge der Chloroplatinate¹, Alaune, Chlorate, Nitrate und anderer schwer löslicher Salze und entsprechend ihrer Ordnung im periodischen System.

BILTZ und WILKE-DÖRRFURT², die ähnliche Erfahrungen bei der Untersuchung der Polysulfide machen, äußern sich bei den entsprechenden Überlegungen folgendermaßen: „Man kann aus der Beständigkeit jener negativen Komplexe auf eine ähnliche individuelle Beeinflussung der diesen zugrunde liegenden einfachen negativen Bestandteile S resp. J durch die Nachbarschaft des Rb- und Cs-Atomes schließen, wie das bei organischen Verbindungen so überaus häufig ist. Wenn hiernach durch Cs oder Rb dem Jod oder Schwefel eine größere Additionsfähigkeit induziert wird, so ist dieser Vorgang wohl mit der Aufzwingung einer Ionisierungstendenz in Parallele, ja in innere Beziehung zu bringen, wie sie ABEGG und BODLAENDER³ in ihrer bekannten Theorie annehmen.“

An Stelle dieser „Induktionswirkung“ der Kationen ist vielleicht folgende Betrachtungsweise vorzuziehen: Wie die Untersuchung der in wässriger Lösung sich bildenden Polyjodide gezeigt hat, entsteht im wesentlichen aus J₂ und J'-Ionen das Ion J₃', daneben jedoch noch merkliche, wenn auch geringe Mengen höherer Polyjodid-Anionen. Es darf als sicher angesehen werden, daß in der homogenen wässrigen Lösung die Polyjodidbildung lediglich eine Angelegenheit des Anions ist, somit die Konzentrationen der Polyjodid-Ionen J₃', J₅', J₇', J₉' in äquivalenten Lösungen der verschiedenen Alkalijodide wesentlich gleich sind, soweit nicht die wohl wenig verschiedenen Ionisationsverhältnisse geringfügige Unterschiede bedingen. Es ist aber keineswegs notwendig, daß sich die Kombination des Kations gerade mit der in größter Konzentration vorhandenen Anionenart als festes Salz abscheidet, vielmehr ist die Frage, welche Ionenkombination in fester Form austritt, lediglich

¹ Es lösen sich in 1000 g Wasser bei ca. 20° in Äquivalenten etwa

	Cs	Rb	K	NH ₄
1/2 PtCl ₆	0.002	0.005	0.045	0.03
Al(SO ₄) ₂	0.01	0.01	0.2	0.3
NO ₃	1.2	3.6	3.2	25
ClO ₃	—	0.3	0.57	—

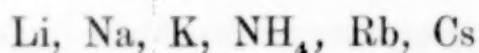
(berechnet nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl.)

² Ber. deutsch. chem. Ges. 1905, 123.

³ Z. anorg. Chem. 20 (1899), 462.

eine Angelegenheit der sehr individuellen jedesmaligen Löslichkeit, und es muß sogar ein höheres festes Polyjodid statt eines niedrigeren sich ausscheiden, wenn die Löslichkeit des höheren nur genügend viel geringer ist, als die des niederen. Daß sich bei Li und Na keine festen Polyjodide bilden, liegt dann daran, daß die maximalen Konzentrationen der betreffenden Polyjodid-Anionen nicht genügen, um die betreffenden Löslichkeitsprodukte zu erreichen.

Da nun die höheren Polyjodide wie wir feststellten, um so bevorzugter sich bilden, je weiter wir in der Reihe



fortschreiten, so heißt das nichts anderes, als daß in dieser selben Ordnung die Schwerlöslichkeit der höheren Polyjodide zunimmt. Diese Folgerung ist also nur ein weiterer Fall derselben Löslichkeitsreihen, wie sie oben für die Chloroplatinate, Alaune, Perchlorate angeführt wurden und wie sie, gemäß den Ausführungen von ABEGG und BODLAENDER¹ als inverse Löslichkeitsreihen bei starken Anionen mit zunehmend starken Kationen sehr häufig festgestellt werden können. Hiernach sind die Polyjodid-Ionen als stark elektroaffin gekennzeichnet, und es ist bemerkenswert, daß bei den einfachen Jodiden der Alkalimetalle eine solche inverse Löslichkeitsreihe zwar eben gerade erkennbar², aber viel schwächer ausgeprägt ist als bei den Polyjodiden. Daß diese durch Komplexbildung bedeutend stärkere Anionen geworden sind, steht gleichfalls im Einklang mit der Elektroaffinitätstheorie.

Die Frage, ob die Enneajodide wirklich die oberen Grenztypen darstellen, oder ob man nicht etwa durch Potentialsteigerung des Jods noch höhere Polyjodide erreichen könnte, ist wohl im ersteren Sinne zu entscheiden; denn die Erfahrung hätte sonst wohl schon höhere Typen kennen gelehrt, wo, wie bei Cs oder den Alkaloiden, deren Tendenz zur Polyjodidbildung sehr groß ist. Der Grenztypus wird offenbar durch die Valenzen des Jods bestimmt.

¹ l. c.; *Am. Chem. Journ.* 28 (1902), 222.

² Für ca. 15° ergeben sich die Löslichkeiten:

Li	Na	K	NH ₄	Rb	Cs
12.3	11.5	8.4	11.5	7.1	2.7

Mol auf 1000 g H₂O; also abgesehen vom Cs annähernd von gleicher Größe.

Breslau, Abtlg. f. anorg. u. phys. Chemie d. Chem. Univ.-Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1906.

Über die Platosalze einiger schwefelhaltigen organischen Säuren.

Von

LUDWIG RAMBERG.

I. Platoxanthogenat.

Di-xanthogenatoplatina. $\text{Pt}(\text{SCSOC}_2\text{H}_5)_2$.

Beim Mischen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kaliumplatinchlorür (4.15 g = 0.01 Mol) mit einer solchen von Kaliumxanthogenat (3.20 g = 0.02 Mole) entsteht sofort ein gelber Niederschlag, dessen Menge allmählich zunimmt. Nach 10—12 Stunden wird er scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 4 g = 90% der theoretischen Menge. Nach Umkristallisieren aus heißem Chloroform oder noch besser aus Benzol wird die Verbindung als platte, gelbe Prismen, zuweilen von mehreren Zentimetern Länge erhalten, die bei schnellem Erhitzen bei 129—130° schmelzen. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung zeigen, daß ihre Zusammensetzung sich durch die Formel $\text{Pt}(\text{SCSOC}_2\text{H}_5)_2$ angeben läßt.

Analysen:

1. 0.2078 g gaben beim Verbrennen im Nitrorestrom 0.0930 g Pt und 0.4450 g BaSO_4 .

2. 0.2506 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0.1532 g CO_2 und 0.0516 g H_2O .

Ber. für $\text{Pt}(\text{SCSOC}_2\text{H}_5)_2$:

Pt	44.57 %
C	16.47 „
H	2.31 „
S	29.33 „

Gefunden:

44.75 %
16.67 „
2.30 „
29.40 „

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.
Lösungsmittel: Äthylenbromid 29.78 g.

Gelöste Subst.:	Depression:	Molekulargewicht:
0.3089 g	0.299°	410
0.5438 „	0.498°	433
0.8063 „	0.723°	442

Ber. für $\text{Pt}(\text{SCSOCH}_2\text{H}_5)_2$ 437.1

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig löst sie sich wenig, in Chloroform dagegen sehr leicht, in Benzol wieder etwas weniger. Bei 25° lösen 100 g Chloroform 32.8 g = 0.0750 Mole.

Im Gegensatz zu den unten beschriebenen Verbindungen zeigt das Xanthogenat keine Neigung, mit Chlorwasserstoff oder Ammoniak Additionsprodukte zu geben: Nach Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung in Chloroform oder Eisessig wurde es unverändert wiedergewonnen; wurde Ammoniakgas in die Chloroformlösung eingeleitet, so trat nach einiger Zeit Zersetzung ein, es schied sich ein braunes, in allen versuchten Lösungsmitteln unlösliches Pulver aus, das nach Auskochen mit Chloroform, bis die Waschflüssigkeit nichts mehr löste, 60.90 % Pt, 24.43 % S und 3.33 % N enthielt, was mit keiner einfachen Formel stimmt.

II. Platoäthylthioglykolat.

Di-äthylthioglykolatoplatina. $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$.

24 g (= 0,2 Mole) Äthylthioglykolsäure wurden in 120 ccm Wasser gelöst und mit Pottasche neutralisiert; die zum Kochen erhitzte Lösung wurde unter Rühren mit 41.5 g (= 0.1 Mol) festem Kaliumplatinchlorür versetzt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde in einem bedeckten Becherglase stehen gelassen. Nach drei Tagen erschienen einige recht gut ausgebildete kleine Kristalle, welche langsam wuchsen, so daß nach vier Wochen der Boden des Gefäßes mit einer dicken Kristallkruste bedeckt war, deren Gewicht 26 g betrug. Die Mutterlauge wurde jetzt in eine flache Schale gegossen und bei Zimmertemperatur zur Trockne verdampfen gelassen. Bei wiederholtem Ausziehen des Rückstandes mit kaltem Wasser blieben noch 5 g des Produktes als kristallinisches Pulver zurück.

Die gesamte Ausbeute betrug also 31 g = 67 % der Theorie. Es ist mir bis jetzt in keiner Weise gelungen, den Rest in wohl-definiertem Zustande zu isolieren; die Möglichkeit, daß eine isomere Verbindung existiert, betrachte ich als nicht ausgeschlossen.

Das Reaktionsprodukt bildet farblose, in größeren Stücken grünliche, selten wohlausgebildete Kristalle von der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Analysen der lufttrockenen Substanz:

1. (Rohprodukt). 0.7426 g verloren bei 120° 0.0436 g H_2O .
2. (Dreimal umkristallisiertes Material). 1.0740 g verloren 0.0639 g H_2O .

	Berechnet:	Gefunden:
$1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	5.87 %	5.87 5.95 %

Beim Liegen an der Luft nimmt die entwässerte Substanz langsam (in etwa acht Wochen) das Kristallwasser wieder auf.

Analysen der bei 115° entwässerten Substanz:

1. 0.2080 g gaben 0.0933 g Pt und 0.2233 g BaSO_4 .
2. 0.2115 g gaben 0.1746 g CO_2 und 0.0606 g H_2O .

	Ber. für $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$:	Gefunden:
Pt	44.99 %	44.86 %
C	22.17 „	22.52 „
H	3.26 „	3.21 „
S	14.80 „	14.75 „

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.
Lösungsmittel: Eisessig, 15.44 g; Substanz bei 115° entwässert.

Gelöste Sbst.:	Depression:	Molekulargewicht:
0.2064 g	0.090°	579
0.3547 „	0.142°	631
0.5035 „	0.191°	666

Berechnetes Molekulargewicht 433.0. Die Verbindung ist also in Eisessiglösung teilweise polymerisiert.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in kochendem Wasser; die konzentrierten Lösungen sind blafsgrün gefärbt. Die Löslichkeit nimmt sehr schnell mit der Temperatur ab: die bei 25° gesättigte

Lösung ist 0.0304-molar. Die Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen ist sehr bedeutend, und die Kristallisation verläuft gewöhnlich trotz Impfung recht langsam. — Eisessig löst die Verbindung langsam aber reichlich, Alkohol etwa wie Wasser, Chloroform fast gar nicht.

Es ist mir noch nicht gelungen, die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen genau zu bestimmen, weil dieselbe, wahrscheinlich wegen Zersetzung durch die platinieren Elektroden, während der Messung schnell zunimmt. Jedenfalls ist die Leitfähigkeit sehr klein, bei der $\frac{1}{40}$ -molaren Lösung etwa von derselben Ordnung wie die des gewöhnlichen „Leitfähigkeitswassers“.

Schnell erhitzt schmilzt die wasserfreie Substanz bei 187—188°.

Die Verbindung vermag sowohl 1 wie 2 Moleküle Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff zu addieren unter Bildung ein-, bzw. zweibasischer Säuren. Von diesen sind die Jodwasserstoffadditionsprodukte am beständigsten und auch am wenigsten löslich. Wie schon aus der Darstellungsweise der Verbindung hervorgeht, sind die Alkalisalze der Chlorwasserstoffadditionsprodukte in Lösung ziemlich weitgehend in die Komponenten KCl, bzw. NaCl und $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ gespalten, dagegen zeigen Löslichkeitsbestimmungen von $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ in Jodkaliumlösung, daß das Salz KJ, $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ nicht merkbar in KJ und $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ dissoziiert ist.

Mit Ammoniak bildet die Verbindung ein Additionsprodukt (vielleicht mehrere), das aber noch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

III. Platophenylthioglykolat.

Di-phenylthioglykolatoplatina. $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$.

Diese Verbindung entsteht sofort beim Mischen heißer Lösungen von Kaliumplatinchlorür und Natriumphenylthioglykolat. Ausbeute quantitativ. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol oder Eisessig bildet sie kleine, fast farblose Nadeln mit einem Stich ins Grüne, welche beim schnellen Erhitzen bei 225 bis 226° unter Zersetzung schmelzen.

Analysen:

1. 0.2111 g gaben 0.0778 g Pt und 0.1866 g BaSO_4 .
2. 0.2154 g lieferten 0.2906 g CO_2 und 0.0512 g H_2O .

	Ber. für $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$:	Gefunden:
Pt	36.82 %	36.85 %
C	36.29 „	36.79 „
H	2.67 „	2.66 „
S	12.12 „	12.14 „

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel: Eisessig, 14.85 g.

Gelöste Sbst.:	Depression:	Molekulargewicht:
0.2020	0.102°	520

Theoretisches Molekulargewicht 529.0. Im Gegensatz zur vorerwähnten ist diese Verbindung also nicht polymerisiert. Ihre Schwerlöslichkeit verhinderte Bestimmungen bei größeren Konzentrationen.

In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr wenig löslich: 1 Liter löst bei 25° 0.14 g = 0.00026 Mole. Bei der Siedehitze ist die Löslichkeit etwas größer, jedoch ist die Steigerung der Löslichkeit mit der Temperatur bei weitem nicht so groß wie bei der vorerwähnten Verbindung. Auch kalter Methylalkohol und Eisessig lösen nur wenig; die Lösungen sind schwach gelbgrün gefärbt. Auch diese Verbindung tritt mit Halogenwasserstoffsäuren zu Additionsprodukten zusammen, welche Säuren sind.

Wird sie mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak gekocht, so löst sie sich glatt, und beim Erkalten scheiden sich kleine, farblose oder gelbliche Kristalle der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2 + 4\text{H}_3\text{N}$ aus.

Analysen:

1. 0.2459 g gaben 0.0803 g Pt.
2. 0.2065 g gaben bei 16.5° und 748 mm Hg 16.8 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $\text{Pt}(\text{OCOCH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2 + 4\text{H}_3\text{N}$:	Gefunden:
Pt	32.61 %	32.66 %
N	9.41 „	9.30 „

IV. Saures Platothiodiglykolat.

Di-thiodiglykolatoplatosäure. $(\text{HOCOCH}_2\text{SCH}_2\text{COO})_2\text{Pt}$.

Man erhält diese Substanz entweder durch Mischen heißer, konzentrierter Lösungen von Kaliumplatinchlorür (1 Mol) und saurem Kaliumthiodiglykolat, oder durch etwa dreistündiges Erhitzen von

Platinchlorür und einer konzentrierten wässerigen Lösung von Thiodiglykolsäure auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln. In beiden Fällen muß der beim Erkalten entstehende Niederschlag, welcher zum Teil aus Additionsprodukten von $(\text{HOCOCH}_2\text{SCH}_2\text{COO})_2\text{Pt}$ und KCl , bzw. HCl besteht, wiederholt aus siedendem Wasser umkristallisiert werden, bis die heiße, mit Salpetersäure versetzte Lösung durch Silbernitrat nicht getrübt wird. Die chlorfreie Verbindung bildet kleine, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, gewöhnlich warzen- oder moosartig gruppierte Kristallnadelchen. Sie sind fast farblos mit einem kaum merkbaren Stich ins Grüne.

Analysen.

1. 0.2678 g gaben 0.1056 g Pt und 0.2533 g BaSO_4 .
2. 0.2474 g gaben 0.1806 g CO_2 und 0.0464 g H_2O .

	Ber. für $(\text{HOCOCH}_2\text{SCH}_2\text{COO})_2\text{Pt}$:	Gefunden:
Pt	39.51 %	39.43 %
C	19.48 „	19.91 „
H	2.04 „	2.10 „
S	13.01 „	12.99 „

Die Verbindung ist eine zweibasische Säure. Ihre neutralen Alkalisalze kristallisieren schlecht; das saure Kaliumsalz bildet kleine, grünliche, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Sie addiert Halogenwasserstoffsäuren.

V. Zusammenfassung.

Die oben beschriebenen Verbindungen sind sämtlich wie Salze des zweiwertigen Platins zusammengesetzt. Wie nicht anders zu erwarten war, zeigen sie aber keineswegs den Charakter normaler Salze, sondern sind in hohem Grade komplex. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, daß sie diese Eigenschaft, wie überhaupt ihre Existenz, den „Nebenvalenzen“ des Schwefels verdanken. Übrigens kann man unter ihnen zwei scharf getrennte Klassen unterscheiden. Zur ersten gehört das Xanthogenat, das durch gelbe Farbe, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Chloroform und Benzol an die Platosulfinverbindungen erinnert und keine Fähigkeit besitzt, Ammoniak oder Halogenwasserstoff zu addieren, was damit zusammenhängen dürfte, daß die Xanthogensäure zwei Schwefelatome im

Molekül besitzt, von denen jedenfalls das eine durch direkte Valenzbindung mit dem Platin verkettet ist. Die zweite Klasse umfaßt die Derivate von Säuren mit einem Atom Schwefel im Molekül. Sie sind mehr oder weniger grünlich gefärbt, lösen sich, wenn auch zuweilen spärlich, in Wasser, dagegen nicht in Chloroform, und zeichnen sich durch ihre Additionsfähigkeit Ammoniak und Halogenwasserstoff gegenüber aus. Die Derivate der Äthyl- und Phenylthioglykolsäure sind den Platinverbindungen des Glykokolls¹ und des Acetylacetons² analog, während das Derivat der Thiodiglykolsäure an die Platooxalsäure³ von SÖDERBAUM erinnert.

Mit Ausnahme des Xanthogenats sollen die oben in Kürze beschriebenen Verbindungen und ihre Additionsprodukte im hiesigen Laboratorium einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden, welche auch die Platinverbindungen der Dithiodiglykolsäure und der Trithiodilaktylsäure umfassen wird.

¹ WALLIN, *Öfversigt of Kongl. Vet.-Akad: s Förh.* (Stockholm) **49** (1892), 21; siehe auch KLASON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28** (1895), 1483.

² WERNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2584.

³ Studien öfver Platoxalylföreningar. Upsala 1888. Siehe auch *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 203 Ref.

Lund, Universitetslaboratorium, Juli 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1906.

Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur.

III. Mitteilung.¹

Von

ROBERT MARC.

Mit 5 Figuren im Text.

Einfluß von Beimengungen auf die Leitfähigkeit des Selens und die Einstellung des Gleichgewichtes $\text{Se}_A \rightleftharpoons \text{Se}_B$.

In der vorangehenden Mitteilung war festgestellt worden, daß zwei kristallinische (metallische, schwarze) Formen des Selens existieren und daß sie scheinbar die bisher nur an zwei Formen eines elementaren Körpers, des Schwefels, dort aber in der flüssigen Phase, beobachtete Eigentümlichkeit haben, daß zwischen ihnen ein mit der Temperatur verschiebbares Gleichgewicht besteht, welches sich aber nur in der Gegend höherer Temperaturen so rasch einstellt, daß eine Messung möglich ist. Doch war bereits damals bemerkt worden, daß möglicherweise Katalysatoren sich würden finden lassen, die die Einstellung beschleunigen würden. Es sollten nun zunächst solche Katalysatoren gesucht werden und sind dieselben auch gefunden worden. Und zwar wirken besonders stark katalytisch die Edelmetalle, namentlich Silber. Gleichzeitig aber führten die Versuche, die an mehr als 40 weiteren Selenpastillen angestellt wurden, zu dem Resultat, daß die zunächst entstehende Form A nicht nur, wie in der vorangehenden Abhandlung beschrieben war, eine relativ geringe, sondern praktisch gar keine Leitfähigkeit besitzt und, daß die früher beobachtete Leitfähigkeit dieser Form mit positivem Temperaturkoeffizienten auf Verunreinigung durch geringe Mengen Selendioxyds zurückzuführen ist.

¹ Z. anorg. Chem. 37, 459; 48, 393; Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 197.

Da diese Leitfähigkeit des Selendioxyds bei tiefen Temperaturen zwar relativ gering, bei den hohen Temperaturen aber schon recht bedeutend ist, und da bei längerem Erhitzen des Selens auf 200° an der Luft anscheinend noch weiter Selendioxyd sich bildet, so sind die in der zweiten Abhandlung gegebenen Leitfähigkeitskurven teilweise anders zu deuten als dies damals geschehen ist. Im wesentlichen ist aber an den damals mitgeteilten Resultaten hierdurch nichts geändert worden.

Zu der Annahme, daß Selendioxyd einen wesentlichen Einfluß ausübe, wurde ich wie folgt gebracht:

Es waren für die nachstehenden Versuche zwei neue Präparate reinen Selens dargestellt worden, auf deren Reinigung noch ganz besondere Sorgfalt verwendet wurde. Es wurde nicht nur das Selen, sondern auch die selenige Säure mehrfach umdestilliert. Dagegen wurde das Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff weggelassen, weil die Präparate keinerlei S-Reaktion mehr gaben, und es nicht möglich ist, die mit CS_2 behandelten Präparate gänzlich geruchfrei zu bekommen.

Trotzdem zeigten die beiden so erhaltenen Präparate wesentlich andere Werte der Leitfähigkeit für die Form A als das frühere und zwar leitete die eine Probe schlechter, die andere bedeutend besser. Zur Aufklärung dieses Verhaltens wurde eine Portion des am schlechtesten leitenden Präparates II mit Wasser angefeuchtet und an der Luft bei 100° getrocknet. Nachdem es darauf geschmolzen, kristallisiert und gepreßt worden war, zeigte es eine recht erhebliche Leitfähigkeit. Noch deutlicher zeigte sich dies, als das Selen mit stark verdünnter Salpetersäure in derselben Weise behandelt wurde. Als im Gegensatz dazu das Selen in einem langsamen Strom sorgfältig getrockneten und von Sauerstoff befreiten Stickstoffs zunächst unsublimiert, geschmolzen und kristallisiert wurde und nach dem Erkalten ganz rasch gepulvert und gepreßt wurde (Berühren mit den Fingern wurde nach Möglichkeit vermieden) zeigte es fast gar keine Leitfähigkeit mehr. Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn die vorstehend geschilderten Manipulationen statt in Stickstoff in gleichfalls O-freier trockener Kohlensäure vorgenommen wurden. Bei späteren Proben gelang es infolge größerer Übung, die Leitfähigkeit so weit herabzusetzen, daß sie wie z. B. bei Past. XXXII noch bei 130° mit meinem Galvanometer nicht meßbar war. (Das ist, da mit denselben Stromstärken von 10^{-9} A. noch erkennbar waren, ein spezifischer Widerstand von

mehr als 10^{10} Ohmcm bei einer Spannung von 2 Volt; Querschnitt der Pastille 137 qmm und Länge 2 mm).

Als zu einem in dieser Weise nichtleitend gemachten Präparat durch Verschmelzen ca. 1 % Selendioxyds zugesetzt wurde, erhielt man nach dem Kristallisieren und Pressen recht gute Leitfähigkeiten.

Tabelle 1.

Nr. 1		2		3		4		5	
Präparat I Pastille V der Serie 1		Präparat III Pastille XII der Serie 2		Präparat II Pastille II Serie 2		Präparat II mit Wass. angef. u. getrocknet Past. IV, Ser. 2		Präparat II mit NO ₃ H angef. u. getrocknet Past. V, Serie 2	
Temp.	Leitf.	Temp.	Leitf.	Temp.	Leitf.	Temp.	Leitf.	Temp.	Leitf.
20°	41	20°	78.5	20°	2.4	20°	58.4	28°	1125
108	200	91	267.5	103	5.4	97	140.2	108	6975
132	395	140	1386.0	123	11.6	144	512	158	14738
152	740	160	4662.0	152	56.6	200	2400	180	42187
170	1050	192	8190.0	180	167.1				

Nr. 6		7		8		9	
Präparat III im N-Strom behandelt Past. XIV, Serie 2		Präparat III im CO ₂ -Strom behand. Past. XXXII, Ser. 2		Präparat III im CO ₂ -Strom behand. Past. XX, Serie 2		Präp. III wie Nr. 8 behandelt und mit 1 % SeO ₂ versetzt Past. XXIX, Serie 2	
Temp.	Leitf.	Temp.	Leitf.	Temp.	Leitf.	Temp.	Leitf.
20°	0.46	20°	0.0	20°	0.36	20°	122.4
114	1.76	130	0.1	94	1.08	136	1215.0
150	10.69	145	0.3	148	11.16		
192	62.0	175	2.4	192	73.8		
		180	4.2				

Die Verhältnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, sind die gefundenen Leitfähigkeiten mit den Längen (Dicken) der Pastillen ausmultipliziert (die Querschnitte sind für alle Proben gleich). In dieser Tabelle wie in allen späteren ist die Leitfähigkeit dem Galvanometerausschlag proportional gesetzt; bei größeren Leitfähigkeiten ist die Empfindlichkeit des Galvanometers durch definierte Shuntschlüsse herabgesetzt (siehe Mitteilung II).

Die Tabelle zeigt klar, daß die beobachtete Leitfähigkeit der Form *A* mit positivem Temperaturkoeffizienten einer geringen Beimengung seleniger Säure zuzusprechen ist. Daß diese Beimengung gering ist, zeigt die mit 1% SeO_2 versetzte Probe, deren Leitfähigkeit für Zimmertemperatur etwa 5mal so groß ist als die des Präparates I und 50mal so groß als die des Präparates II. Außerordentlich gering muß die Menge sein, der die kleine noch bleibende Leitfähigkeit der im N- und CO_2 -Strom behandelten Präparate zuzuschreiben ist.

Da es aber nie gelingt, die selenige Säure so weit auszuschließen, daß selbst bei höheren Temperaturen keinerlei Leitfähigkeit auftritt und da sowohl in der vorhergehenden als in der jetzigen Versuchsserie eine große Reihe wichtiger Messungen mit SeO_2 -haltigem Material gemacht worden waren, so war es wichtig, eine Formel für die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur der selenigen Säure in Selen zu finden, um den auf dieselbe entfallenden Teil der Leitfähigkeit auch da berechnen zu können, wo das Selen infolge Überganges der Form *A* in die Form *B* resp. das Gleichgewicht bereits eigene Leitfähigkeit besitzt.

Die Formel ist $\log \lambda = K + \xi \log T$.

In der Tabelle 2 sind von einer großen Reihe von Pastillen die ξ - und K -Werte zusammengestellt. Wie man sieht, schwanken die Werte von ξ nicht unbedeutend und zeigen im allgemeinen einen Gang in der Richtung, daß sie mit steigender Konzentration der selenigen Säure geringer werden. Schwankungen von 25% kommen aber auch bei ein und derselben Probe vor und sind jedenfalls durch die Fehler der Methode genügend zu erklären (Kontaktänderungen usw.). Immerhin passen sich die gefundenen Werte den berechneten recht gut an, wie aus der Tabelle ersichtlich ist und zwar bei Proben geringer SeO_2 -Konzentration, also schlechter Leitfähigkeit besser als bei solchen hoher Konzentration. Past. XXXVII Tabelle 2 zeigt eine recht gute, Past. VIII so ziemlich die schlechteste Übereinstimmung.

Auf jeden Fall sind die Übereinstimmungen genügend gut, um Extrapolationen von den unterhalb 150° gemessenen Werten auf solche bis zu 220° , in welchem Gebiet die Umwandlung in die Form *B* bereits merklich wird, zu erlauben. Die Werte unterhalb 70° waren im allgemeinen für die Berechnung nicht zu brauchen, da sie wesentlich zu niedrige ξ -Werte gaben.

Die zu nachstehenden Messungen benutzten Proben wurden,

Tabelle 2.

Pastille XXXVII $\xi = 16.8 \quad K = -43.121$			Pastille VIII $\xi = 17.1 \quad K = -42.086$			Past. VII, Serie 1 $\xi = 12.1 \quad K = -29.35$		
$T_{\text{abs.}}$	λ ber.	λ gef.	$T_{\text{abs.}}$	λ ber.	λ gef.	$T_{\text{abs.}}$	λ ber.	λ gef.
348	0.38	0.4	339	15.0	17.8	343	20.5	30.0
364	0.80	0.8	347	22.3	22.6	361	40.1	44.5
386	2.20	2.2	363	49.0	60.5	382	78.2	82.0
403	4.40	4.5	393	169	133	403	148.3	145
430	13.0	12.8	405	312	220	430	325	325
438	17.7	17.8	421	608	510			

Nr. der Pastille	Leitf. bei 20° C	ξ	$-K$	$\frac{-K}{\xi}$	Temperaturintervall für den berech. wurde in ° C
XII	37.5	11.2	26.568	2.37	91—182
VII Serie 1	18.8	12.1	29.35	2.42	100—168
IX	9.0	14.6	36.110	2.47	110—163
VIII	8.6	17.1	42.086	2.46	66—148
XIII	5.1	12.3	30.441	2.47	93—169
VI	4.7	17.0	42.513	2.50	100—190
II	1.8	19.3	49.353	2.56	103—180
VII	0.9	15.8	39.778	2.52	98—181
XIV	0.3	16.7	43.048	2.57	90—175
XX	0.2	15.9	40.965	2.58	94—148
XXXVII	0.2	16.8	43.121	2.57	75—165
XXXI	0.1	20.3	52.951	2.61	135—180
XXXIV	0.0	23.2	60.339	2.60	92—178
XVI	0.0	23.4	60.843	2.60	130—190

Mittelwert von ξ 17.0

soweit nicht besonders vermerkt, so behandelt, daß jede einzelne Probe für sich im CO_2 -Strom 3—4mal umsublimiert, geschmolzen und kristallisiert wurde, nur zum Pulvern und Pressen rasch aus der Kohlensäureatmosphäre entfernt wurde und die Messungen wieder in Kohlensäure vorgenommen wurden.

Zu letzterem Zweck befand sich der elektrische Heizofen gut mit Magnesit isoliert in einem Blechgefäß, auf welches dicht ein 3-fach tubulierter Deckel aufgeschraubt werden konnte. Durch die Tuben ging das Gaszuleitungsrohr, das Gasableitungsrohr, der Heizdraht des Ofens, der Widerstandsmessdraht und ein Thermometer

mit grosser Kugel oder ein Thermoelement. Die Öffnungen der Tuben waren mit Siegellack verdichtet.

Das Gasableitungsrohr tauchte ca. 1 mm tief in Schwefelsäure.

Der Gasstrom wurde, nachdem der Ofen mit CO_2 gefüllt war, so geregelt, dass nur etwa alle 10 Sekunden eine Gasblase durch die vorgelegte Schwefelsäure ging.

Ausser diesem Ofen wurde noch der, in voriger Abhandlung beschriebene, im Weinholdgefäß befindliche Ofen benutzt. Das Gefäß war zu diesem Zweck mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen und die Anordnung wie beim Blechofen getroffen. Der letztere Ofen hatte den Vorteil leichter Beschickbarkeit, aber den Nachteil geringerer Dichtigkeit. Doch sind die Resultate, die in beiden Öfen erzielt wurden, vollständig identisch. Der Blechofen wurde im wesentlichen bei Dauerversuchen angewendet.

Die Resultate der Messungen.

Die Umwandlung der Form *A* in die Form *B* wurde stets bei ca. 210° vorgenommen. Eine noch höhere Temperatur ist wegen der Gefahr des Schmelzens nicht ratsam. Hierbei zeigte es sich, dass bei den möglichst SeO_2 -freien in CO_2 gemessenen Proben die Leitfähigkeit, die zunächst äusserst gering und im wesentlichen durch den geringen, anscheinend unvermeidlichen, SeO_2 -Gehalt bedingt ist, infolge der Umwandlung zunimmt, jedoch nur bis zu einem Betrage, der ca. 10mal kleiner ist, als der bei den früheren SeO_2 -haltigen und an der Luft erhitzten Proben, und dass dieser Betrag meist schon nach 8—12 Stunden, zuweilen noch rascher, erreicht war. Das weitere Steigen der Leitfähigkeit früherer Proben beim Erhitzen an der Luft muss daher wohl auf eine weitergehende Oxydation zurückzuführen sein. Da jedoch der Betrag der Leitfähigkeit, der der selenigen Säure bei Zimmertemperatur zukommt, immer noch gegenüber der grossen Leitfähigkeit der unterkühlten Form *B* verschwindend klein ist, so ist es erklärlich, dass nur der obere, nicht der untere Teil der Kurven durch die SeO_2 -Gegenwart beeinflusst wird. Der Verlauf der Abkühlungskurve der SeO_2 -freien Präparate ist dadurch viel steiler geworden (Tabelle 3, Fig. 1). Auch liessen sich die neuen Präparate noch wesentlich besser unterkühlen als die früheren, was wohl auf ihre noch weiter getriebene Reinigung zurückzuführen ist, so dass die bloß durch den Temperaturkoeffizienten bedingte Leitfähigkeitsänderung bei raschem Abkühlen

praktisch realisiert erscheint. (Vergl. Past. II, Fig. 1.) Beim Konstanthalten der Temperatur bei 20° erfolgt dann die Leitfähigkeitsabnahme durch Annäherung an das Gleichgewicht nur außerordentlich langsam.

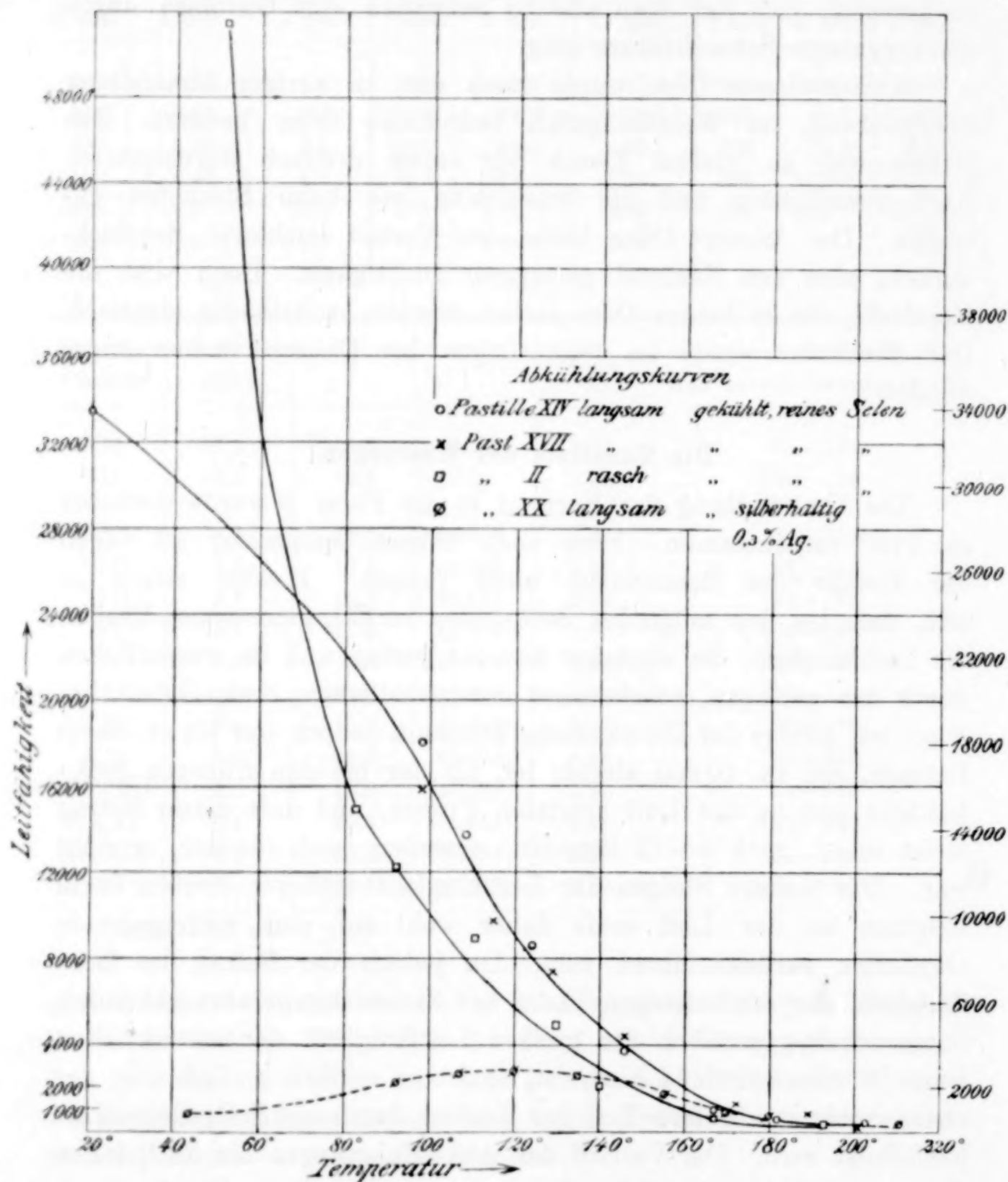


Fig. 1 zu Tabelle 3 u. 4.

Erwärmt man gleich wieder nach dem Abkühlen, so fällt die Erwärmungskurve fast mit der Abkühlungskurve zusammen. Je länger man bei 20° das Selen sich dem Gleichgewicht nähern läßt,

Tabelle 3 zu Figur 1.

Past. XIV langsam gekühlt 203—98° in 1 ^h 2'. In der Kurventafel eingetrag. $\lambda \times 1$			Past. XVII langsam gekühlt 201—95° in 1 ^h 4'. In der Kurventafel eingetrag. $\lambda \times 3$			Past. II rasch gekühlt 193—92° in 12'. In der Kurventafel eingetrag. $\lambda \times 2$		
T in °C	λ unkor.	λ korr.	T in °C	λ unkor.	λ korr.	T in °C	λ unkor.	λ korr.
203	445	398	201	365	115	193	340	202
181	565	544	189	375	251	180	350	254
167	1200	1188	172	555	491	167	425	380
146	3750	3743	146	1500	1477	140	1000	986
124	8650	8647	129	2450	2439	130	2500	2492
108	13750	13749	115	3250	3244	110	4500	4497
98	18100		95	6000	5997	92	6150	
20	33400					82	7450	
						53	24900	
						37	54000	

Tabelle 4 zu Figur 1 u. 2.

Silber-(Katalysator-)haltiges Selen

Past. XXI + 0.03 % Ag Abkühlungsdauer 200—90° 1 ^h 8'. Eingetragen in der Figur $\lambda \times 1$			Past. XX + 0.3 % Ag, Abkühlungsdauer 180—92° 1 ^h 5'. Eingetragen in der Figur. 2 ¹ $\lambda \times 1$			Past. XXXVI + 0.9 % Ag, Abkühlungsdauer 205—90° 1 ^h 5'. Eingetragen in der Figur. 2 $\lambda \times \frac{1}{2}$			Past. XXVI + 1.4 % Ag, Abkühlungsdauer 190—88° 56'. Eingetrag. in der Figur. 2 $\lambda \times \frac{1}{2}$		
T in °C	λ unkor.	λ korr.	T in °C	λ unkor.	λ korr.	T in °C	λ unkor.	λ korr.	T in °C	λ unkor.	λ korr.
200	355	280	211	210	157	205	420	359	208	700	674
187	350	303	180	370	352	191	750	718	190	1700	1686
169	475	452	170	585	572	175	1340	1322	179	3200	3191
152	735	723	155	965	958	158	2390	2381	157	5300	5296
134	975	969	135	1250	1246	152	3000	2993	131	5150	
114	1065	1063	120	1325		140	3500	3496	121	4900	
99	1025		107	1295		120	3550		105	4100	
40	750		92	1100		90	2400		88	3250	
	nach 2 ¹ / ₂ ^h		45	450					40	1550	
20	570		20	nach 3 ^h						nach 2 ^h 15'	
				210					20	1070	

¹ in Figur 1 $\lambda \times 2$.

um so mehr nimmt die Erwärmungskurve die geschweifte Form, wie sie in der vorigen Abhandlung beschrieben, an. (Selen-selenidkurve.)

Diese Vorgänge bestätigten mich in der Vermutung, daß die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes durch Katalysatoren beschleunigt werden kann. Ich war zunächst geneigt, diese Wirkung der selenigen Säure zuzuschreiben; sie zeigte allerdings eine, aber nur sehr geringe beschleunigende Wirkung. Als ich aber geringe

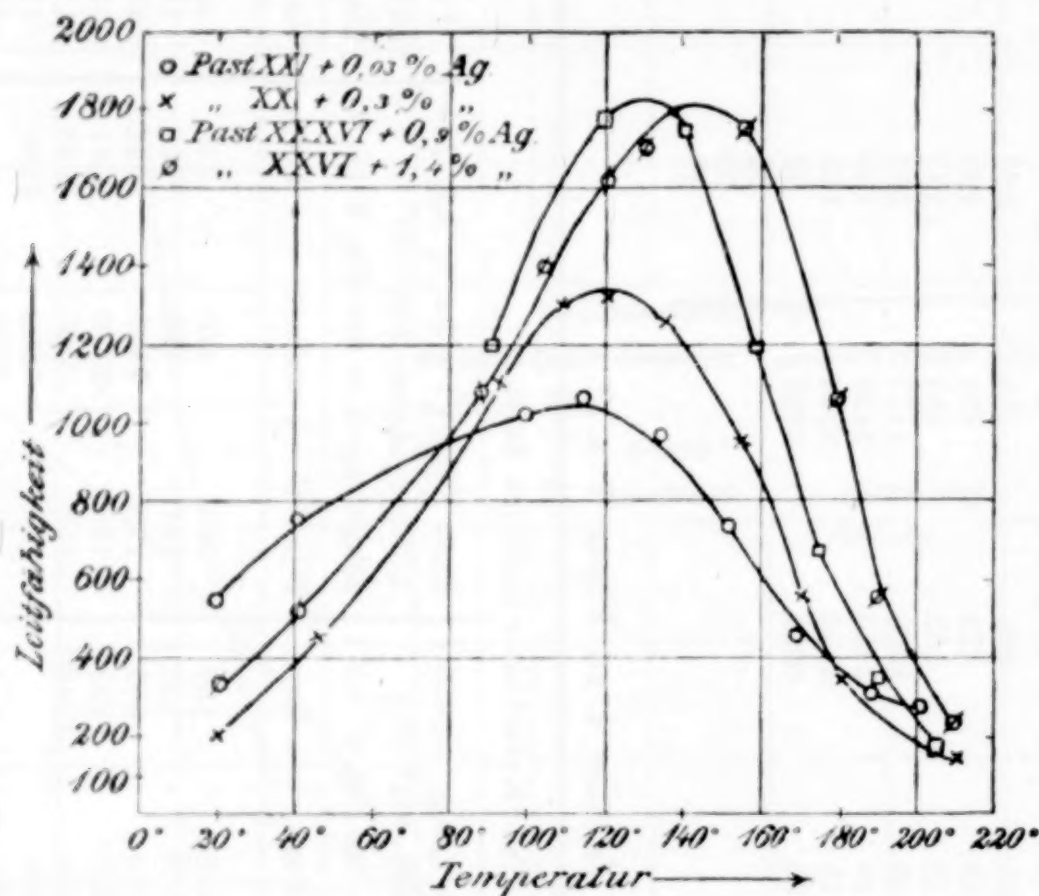


Fig. 2 zu Tabelle 4.

Mengen von Silber zusetzte, zeigte sich eine ganz außerordentliche Wirkung. Das Silber wurde dem Selen in Form von Selenid zugesetzt, mit demselben verrieben, zusammengeschmolzen und dann kristallisiert. Eine Probe wurde nur mit dem Selen verrieben, ihre Wirkung war weit weniger gut. Eine Probe wurde als ammoniakalische Silberlösung zugesetzt und mit Formaldehyd reduziert, dann alles mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet; die Wirkung war recht gut.

In Tabelle 3, Fig. 1 sind die Resultate für die Abkühlung der reinen, katalysatorfreien Präparate wiedergegeben. Man sieht, wie stark die Leitfähigkeit mit Abnahme der Temperatur ansteigt und wie weit dennoch durch raschere Abkühlung die Leitfähigkeit noch gesteigert werden kann. Außerdem hat in dieser Figur noch die

Abkühlungskurve einer mit 0.3 % Ag versetzten Probe im gleichen Maßstabe Platz gefunden. Bis etwa 170° laufen die Kurven zusammen, dann bleibt aber die Silberkurve weit zurück und hat bei 120° ein Maximum.

In Tab. 4 und Fig. 2 sind dann zu Vergleichszwecken die Resultate mit verschiedenen Silberzusätzen in anderem Maßstabe zusammengestellt. Man sieht, daß die Maxima um so schärfer werden, je größer der Zusatz ist, und daß sie um so früher auftreten. Bei hohen Temperaturen scheint dem Silber keine katalysatorische Wirksamkeit zuzukommen.

Es ist wohl beachtenswert und für die Beurteilung der Vorgänge in festen Lösungen von großer Wichtigkeit, daß in einem starren System so geringe Spuren wie 0.03 % noch eine so große katalysatorische Wirkung auszuüben imstande sind.

In den Tabellen 3 und 4, wie auch in allen späteren Tabellen bedeutet λ unkor. die gemessenen Galvanometerausschläge, während λ kor., die nach Abzug der auf die selenige Säure entfallenden übrig bleibende, wahre Leitfähigkeit des Selens darstellt. Für tiefere Temperaturen ist die Korrektur nicht berechnet worden, da sie, wie ersichtlich, belanglos wird. In den Kurven sind nicht die korrigierten Werte eingetragen, sondern dieselben sind, um die Resultate vergleichbar zu gestalten, mit einem konstanten Faktor, der durch das Verhältnis der Leitfähigkeiten für 200° gegeben ist, multipliziert. Die Größe dieses Faktors ist in den Tabellen angegeben.

Es wurden nun auch noch andere Metalle auf ihre Wirksamkeit untersucht und zwar Platin, Kupfer und Eisen. Platin war recht gut wirksam, Kupfer wenig, Eisen gar nicht. Auch Blei wurde untersucht, doch ließen sich die bleihaltigen Präparate merkwürdigerweise schlecht pressen. Die Resultate sind zum Vergleich in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die Pastillen aus dem 200° warmen Ofen sofort in einen 20° warmen Thermostaten gebracht wurden; die unter Zeit in der Tabelle angeführten Zahlen sind die von diesem Augenblick an verstreichenden Zeiten.

Auffallend ist die wesentlich größere Leitfähigkeit der mit Pt und Cu versetzten Pastillen. Sie erfährt jedenfalls ihre Erklärung in einer elektrolytischen Leitung der betreffenden Selenide. Auch konnte bei Kupfer- und namentlich bei Eisenzusätzen bei höheren Temperaturen deutliche elektrolytische Leitfähigkeit und Polarisations-

Tabelle 5.

Se + 1 % Ag λ vor der Abkühlung 345 für 207°		Se + 1 % Pt λ vor der Abkühlung 890 für 198°		Se + 1 % Cu λ vor der Abkühlung 1650 für 206°		Selen rein λ vor der Abkühlung 275 für 208°		Selen rein λ vor der Abkühlung 369 für 208°	
Zeit nach	λ	Zeit nach	λ	Zeit nach	λ	Zeit nach	λ	Zeit nach	λ
2' 1	935	5'	8550	2'	—	2'	5800	4'	10000
3' 1	475	2'	9650	6'	29000	1'	7500	2'	19900
11'	210	14'	7100	7'	23040	4'	10750	3'	16500
4'	150	7'	6200	2'	21500	2'	12000		
13'	130	10'	5450	9'	17900	24'	13000		
1 ^h 2'	70	20'	4700	5'	16550	14'	9950		
4 ^h 8'	50	1 ^h 33'	3200	29'	13000	7'	9750		
				9'	12000	17'	9500		
				3 ^h 16'	8250				

erscheinungen beobachtet werden. Die Silberzusätze, wie ich sie bei der Arbeit angewendet habe, von 0.1—1 %, üben keinen merklichen Einfluss auf die Leitfähigkeit bei irgend einer Temperatur aus. Höhere Zusätze scheinen gleichfalls die Leitfähigkeit der Form *B* zu erhöhen, während sie der nichtleitenden Form *A* bei tieferen Temperaturen eine merkliche Leitfähigkeit nicht erteilen. (Vergl. Past. XXVI, Tabelle 4 mit 1.4 % Ag). Im allgemeinen schwanken die Werte der relativen Leitfähigkeit für reine Selenpastillen bei 200° bis auf wenige Ausnahmen nicht um mehr als 100 %. Diese immerhin noch groß erscheinenden Schwankungen mögen teils dem Einfluss der vorangegangenen Pressung, teils dem verschieden starken Kontakt der federnd angelegten Elektroden, teils auch dem Umstand zugeschrieben werden, dass die Umwandlung noch nicht ganz vollständig war. Es hatten nämlich drei zu diesem Zweck angestellte Versuche gezeigt, dass eine nur teilweise umgewandelte Pastille genau das gleiche Verhalten zeigt, wie vollständig umgewandelte, nur dass sämtliche bei Erhitzung oder Abkühlung erhaltenen Werte in genau dem gleichen Verhältnis zu klein sind, so dass also der nicht umgewandelte Teil nur als Verdünnungsmittel dient.¹ Es wurde daher meist nur ca. 14—16 Stunden das Selen bei 210° konstant gehalten. Auch sind einige Versuche

¹ Dies gilt aber nur so weit als die Pastillen nur zur Messung der Abkühlungskurve dienten. Bei Gleichgewichtsmessungen musste natürlich auf die vollständige Umwandlung die größte Sorgfalt verwendet werden.

angeführt, wo die früheren (aus Flockengraphit geprefsten) schmiegsamen Elektroden aus hier nicht näher zu erörternden Gründen durch starre Graphitelektroden ersetzt waren. Diese Versuche ergaben alle eine etwas zu niedrige Leitfähigkeit, ändern aber am Gesamtverhalten gleichfalls nichts.

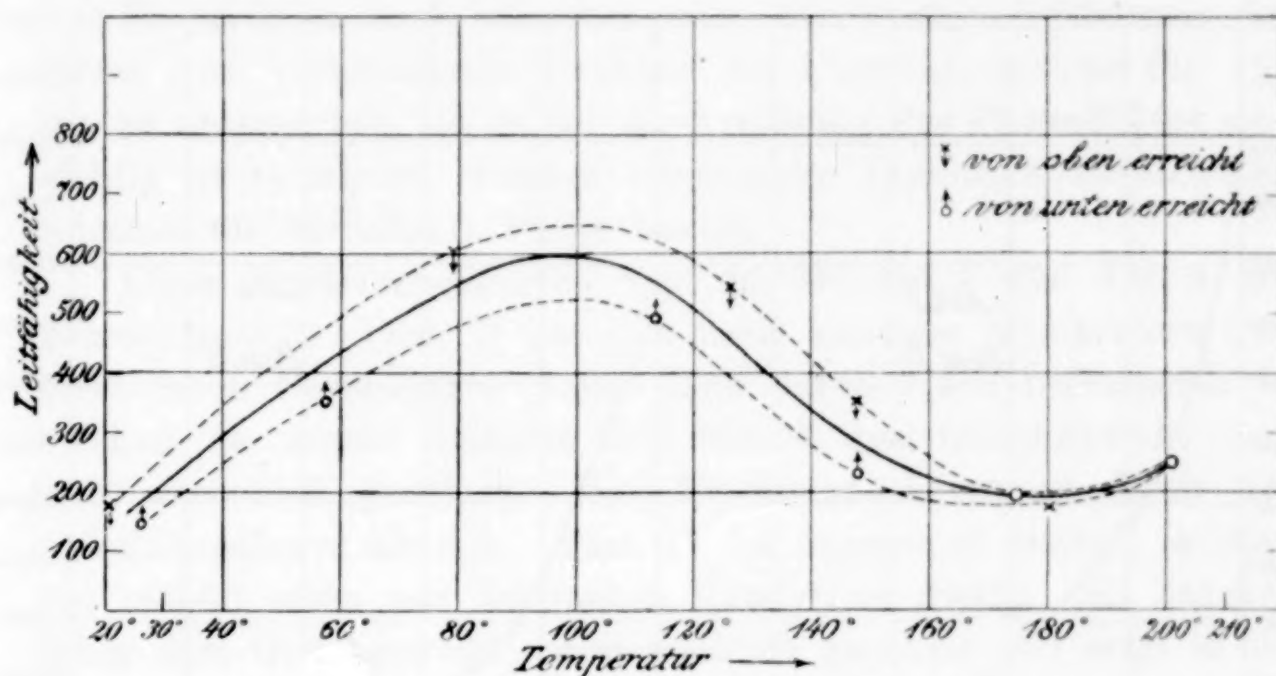


Fig. 3 zu Tabelle 6.

Nachdem nun ein Katalysator gefunden war, der es ermöglichte, das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur in wenigen Tagen zu erreichen, konnte dazu übergegangen werden, den Verlauf der Gleichgewichtskurve zu bestimmen. Hierbei zeigte sich, daß dieselbe, wie bereits in der vorigen Abhandlung vermutet, ein Maximum bei 100° besitzt (Tabelle 6, Fig. 3). Der in der früheren Abhandlung beobachtete nach oben strebende Teil der Gleichgewichtskurve ist fast

Tabelle 6.

Gleichgewicht von unten			Gleichgewicht von oben		
Dauer, während welcher konstant gehalten wurde	<i>t</i>	λ korr.	Dauer, während welcher konstant gehalten wurde	<i>t</i>	λ korr.
62 ^h 50'	26°	142.5	5 ^h 58'	180°	168
31 ^h 4'	57	350	16 ^h 27'	147	351
40 ^h 37'	113	483	94 ^h 12'	126	541
35 ^h 2'	148	226	72 ^h 6'	79	600
21 ^h 29'	175	200	72 ^h	19	170
16 ^h 57'	201	250			

verschwunden, da er damals im wesentlichen durch den Einfluss der Leitfähigkeit des SeO_2 bedingt war. Sehr eigentümlich aber ist folgende Erscheinung: Gleichgültig, in welcher Richtung man die Temperatur ändert, stets hat es den Anschein, als ob das Gleichgewicht von oben erreicht würde. Gleichgültig, ob man die Tem-

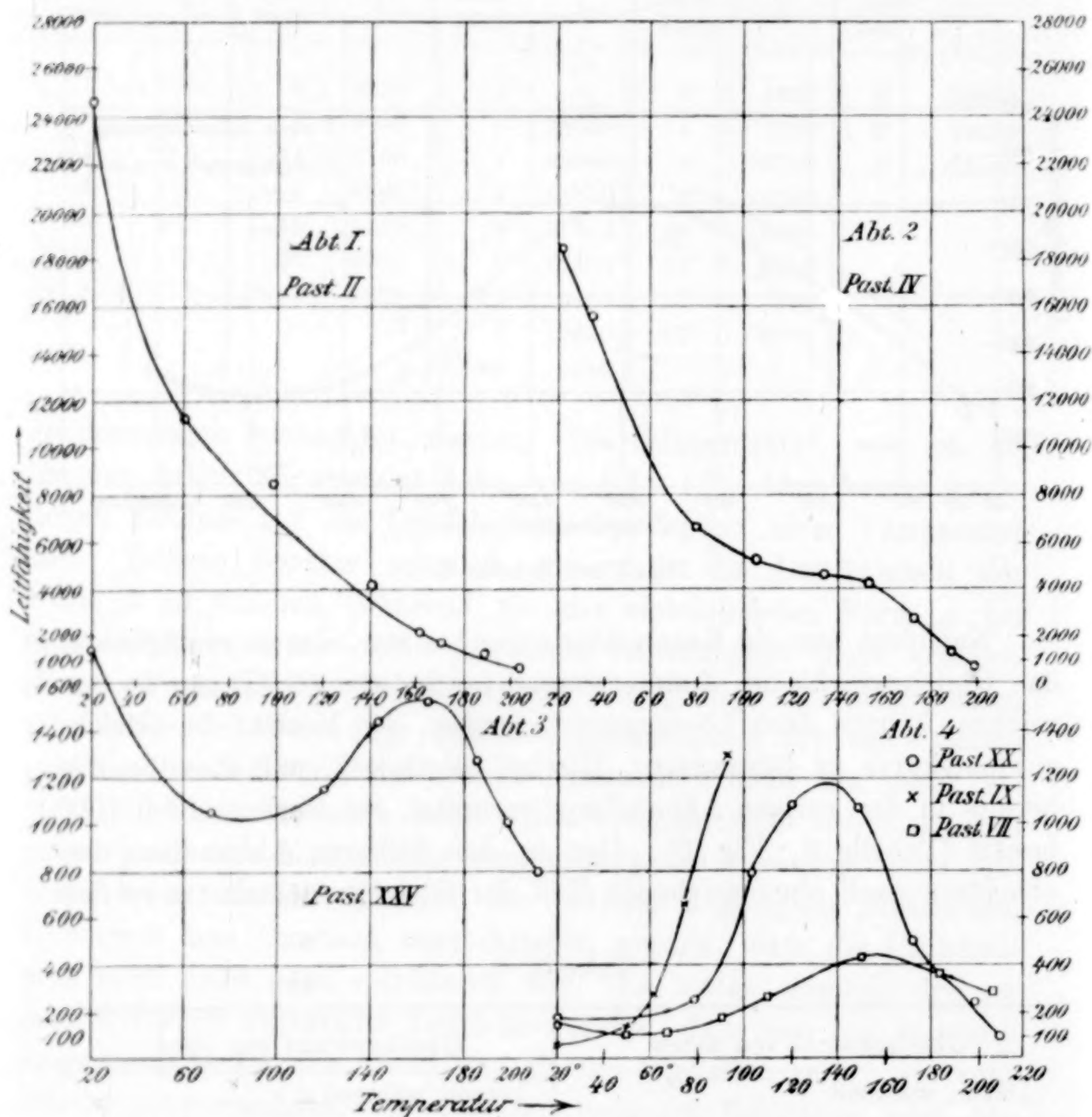


Fig. 4 zu Tabelle 7.

peratur steigert, oder verringert, stets nimmt die Leitfähigkeit zunächst zu, um sodann langsam wieder abzunehmen. Trotzdem liegen alle von oben erreichten Werte höher als die entsprechenden von unten erreichten. Eine wahrscheinliche Erklärung für diese Erscheinung soll weiter unten gegeben werden.

Die Messungen wurden an einer mit 1 % Silber versetzten

Pastille vorgenommen und so verfahren, daß an jedem Punkt bis zur Erreichung annähernder Konstanz die Temperatur gehalten wurde. Dies dauerte bei allen Temperaturen recht lange, bei Punkten unterhalb 160° mehrere Tage für jeden Punkt. Bei Zimmertemperatur war annähernde Konstanz nach etwa vier Tagen erreicht.

Es erschien noch wünschenswert, die Erwärmungskurven des Selen von verschiedenen Punkten der Umwandlungslinie für 20° aus zu untersuchen, da es für die Erklärung des Photoeffektes sehr wichtig ist zu wissen, welchen scheinbaren Temperaturkoeffizienten jedesmal die betreffende Probe besitzt.

Diese Erwärmungskurven sind in Tabelle 7 und Fig. 4 zusammengestellt. Past. II hat sich nach raschem Abschrecken (bewirkt durch Durchsaugen kalter Luft durch einen Luftmantel, in welchem der innere Heizofen sich befand) dem Gleichgewicht noch nicht wesentlich genähert. Ihre Erwärmungskurve ist daher der Abkühlungskurve ähnlich. Past. IV ist langsamer gekühlt worden und enthält einen sehr schwachen Katalysator (SeO_2). Sie hat sich daher dem Gleichgewicht schon merklich genähert und zeigt in der Gegend von 100 — 160° eine deutlich geschweifte Form.

Past. XXV und XX enthalten starke Katalysatoren und sind bereits dem Gleichgewicht ziemlich nahe, besonders XX. XXV ist gleich nach der Abkühlung wieder erwärmt worden, sie zeigt aus-

Tabelle 7 zu Fig. 4.

Pastille II reinstes Selen, rasch abgekühlt			Pastille IV SeO_2 -haltiges Selen langsam gekühlt			Past. XXV 0.06 % Ag- haltig, langs. gekühlt sofort wieder erhitzt			Past. XX 0.3 % Ag- haltig langsam gekühlt nach 4 Stunden erhitzt		
t	λ unk.	λ korr.	t	λ unkorrr.	λ korr.	t	λ unkorrr.	λ korr.	t	λ unkorrr.	λ korr.
20°	24600		20°	18500		20°	1755		20°	172.5	
60	11300		35	15650		73	1050		80	250	
97	8500		77	6500	6450	120	1150		103	800	
140	4300		105	5400	5291	143	1450	1441	120	1090	
161	3200	3160	134	4950	4701	155	1550	1537	149	1075	1069
173	1800	1752	153	4500	4102	185	1310	1268	173	500	486
188	1275	1155	172	3350	2710	198	1080	1013	197	270	237
203	840	625	179	2600	1840	207	885	793	210	250	199
nach 4-stündigem Konstanthalten der Temperatur			188	2285	1330	nach 1 Stunde					
			198	2165	775	207.5	700	605			
			nach 14-stündigem Halten der Temp.			nach 16 Stunden					
215	570	244	198	1875	485	213	520	403			

gesprochen das Minimum und Maximum der früher bereits besprochenen Formen. Past. XX, die vier Stunden nach dem Abkühlen wieder erwärmt wurde, zeigt nur noch ein Maximum. Noch deutlicher wird dies bei Past. VI, die gleichfalls silberhaltig, durch dreitägiges Stehen zum Gleichgewicht gebracht worden war. (Nur der vorderste Teil in der Figur eingezeichnet, in der Tabelle sind die Zahlenwerte weggelassen.) Eine durch Zerreiben ins Gleichgewicht gebrachte katalysatorfreie Pastille zeigt eine etwas andere Erwärmungskurve, wie sie in der Figur durch Past. VII zum Ausdruck gebracht ist.¹ Die Kurven in den vier Abteilen sind in verschiedenem Maßstab ausgeführt und zwar enthalten Abteil 1 und 2 den gleichen, 3 und 4 einen für die Ordinate 10mal größeren Maßstab.

Alle untersuchten Pastillen zeigten, nachdem die Temperatur 200° erreicht war, beim Konstanthalten der Temperatur noch eine Bewegung nach unten.

Kritik der Resultate.

Die Versuche über die Leitfähigkeitsänderung des Selens mit der Temperatur, die jetzt nach jeder Richtung abgeschlossen zu sein scheinen, lassen eine eindeutige und einwandsfreie Erklärung zu.

Zum leichteren Verständnis sei noch einmal darauf aufmerksam gemacht, daß nach der Phasenregel bei einem Bestandteil nur eine feste Phase neben ihrem Dampf bei mehr als einer Temperatur beständig sein kann. Wir müssen also annehmen, daß im Gleichgewicht $\text{Se}_A \rightleftharpoons \text{Se}_B$ die beiden Formen nur eine Phase bilden. In welcher Art dies geschieht, ob durch Bildung einer festen Lösung der einen Form in der anderen, oder durch Bildung einer festen Lösung eines Selenselenids in dem im Überschufs vorhandenen Bestandteil, läßt sich nicht entscheiden und ist auch ziemlich belanglos. Jedenfalls aber wird anzunehmen sein, daß die Einstellung des einphasigen Gebildes in einem starren System sich ziemlich langsam vollziehen wird, zumal bei tiefen Temperaturen.

¹ Leider ist es mir nicht möglich, für diesen Verlauf genaue Zahlenangaben anzuführen, da bei der Pastille, mit welcher die Versuche gemacht wurden und welche nicht unbedeutende Mengen SeO_2 enthielt, die Unterlagen für eine genaue Berechnung der Korrekturen fehlen. Eine Wiederholung läßt sich nicht bewerkstelligen, da bereits sämtliche Apparate infolge meiner Übersiedelung abgebaut sind. Doch dürften die in der Figur angeführten Werte nicht allzuviel von der Wahrheit abweichen.

Wenn wir nun annehmen, daß die Leitfähigkeit des einphasigen Gebildes eine andere ist als die Summe der Komponenten (im konkreten Fall nur der Komponente *B*, da *A* ja nicht leitet), so werden wir beim Erwärmen oder Abkühlen einer im Gleichgewicht befindlichen Form event. drei Vorgänge beobachten können, zwei zeitliche: Veränderung der Leitfähigkeit durch Umwandlung, Veränderung der Leitfähigkeit durch Phasenausgleich, und einen nicht zeitlichen: Veränderung bedingt durch den Temperaturkoeffizienten der gerade unter den Händen befindlichen Form.

Dieser „wahre“ Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit scheint in allen Fällen negativ zu sein, was ja auch sehr plausibel ist, da nur eine leitende Komponente mit negativem Koeffizienten vorhanden ist. Von den beiden zeitlichen Vorgängen wird sich nur der eine, die Umwandlung, durch Katalysatoren beschleunigen lassen. Es muß schließlich noch angenommen werden, daß die Leitfähigkeit der Summe der Komponenten in allen Fällen besser ist, als die des einphasigen Gebildes, daß aber bei tiefen Temperaturen der Unterschied unwesentlich ist.

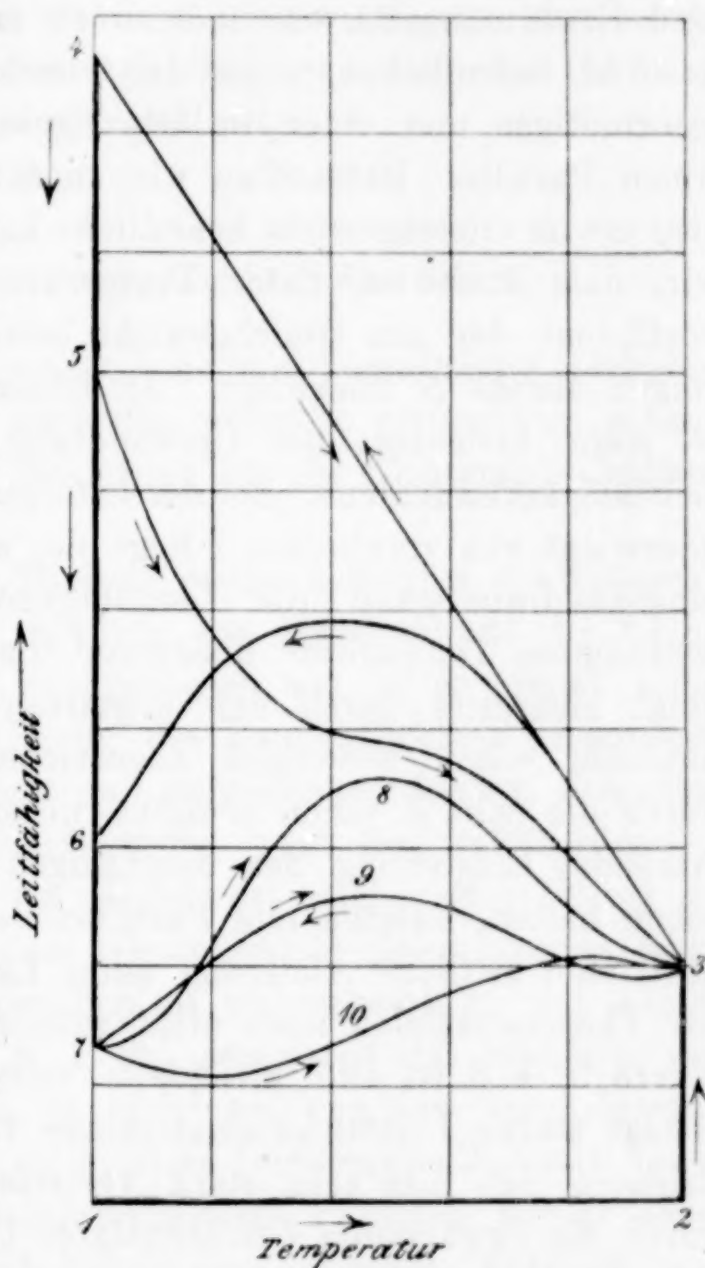


Fig. 5.

Die Erläuterungen werden am besten wieder an der bereits aus Abhandlung 2 bekannten schematischen Figur vorgenommen, die jetzt die etwas veränderte Form Fig. 5 erhält.

Linie $2 \rightarrow 3$ bedeutet wiederum Umwandlung der Form *A* in die Gleichgewichtsform bei 210° . $3 \rightarrow 4$ bedeutet die nur durch den Temperaturkoeffizienten dieser Form bedingte ideale Abkühlungs-

kurve, die nahezu realisiert wurde. Diese ist natürlich bei genügend raschem Verfahren umkehrbar, was gleichfalls nahezu realisiert wurde. Die gekrümmte Linie $3 \rightarrow 6$ bedeutet die Abkühlungskurve bei Gegenwart eines Katalysators; sie ist in ihrem oberen Teil vom Temperaturkoeffizienten, in ihrem unteren immer mehr von der Umwandlungsgeschwindigkeit abhängig. $7 \rightleftharpoons 9 \rightleftharpoons 3$ ist die Gleichgewichtskurve. $5 \rightarrow 3$, $7 \rightarrow 8 \rightarrow 3$ und $7 \rightarrow 10 \rightarrow 3$ sind Erwärmungskurven und zwar: einer noch weit vom Gleichgewicht befindlichen, einer im Gleichgewicht befindlichen katalysatorhaltigen und einer im Gleichgewicht befindlichen katalysatorfreien Pastille. Betrachten wir zunächst die Kurve $7 \rightarrow 10 \rightarrow 3$, also die im Gleichgewicht befindliche katalysatorfreie Form, so sehen wir, daß hier bei tiefer Temperatur der negative Temperaturkoeffizient der am Gleichgewicht beteiligten, jedenfalls relativ geringen Menge B überwiegt. Je höher die Temperatur steigt, um so mehr überwiegt die Umwandlung und die damit verbundene Leitfähigkeitszunahme. Bei der katalysatorhaltigen Probe $7 \rightarrow 8 \rightarrow 3$ überwiegt von vornherein infolge der wesentlich größeren Umwandlungsgeschwindigkeit die Leitfähigkeitszunahme. Oberhalb einer bestimmten Temperatur überwiegt die Leitfähigkeitsabnahme, bedingt einerseits durch den negativen Temperaturkoeffizienten der nunmehr schon wesentlich angereicherten Form B und zweitens durch die (wie ja schon erwähnt, unter Leitfähigkeitsabnahme verlaufende) Einstellung des einphasigen Gebildes. Wie wir ja gesehen hatten, zeigten alle Pastillen nach dem Erwärmen bei 200° noch eine zeitliche Änderung unter Leitfähigkeitsabnahme, da sich der Phasenausgleich noch nicht vollzogen hatte. Der Verlauf der Kurve $5 \rightarrow 3$ ist nun gleichfalls vollständig erklärlich. Zunächst erfolgt starke Leitfähigkeitsabnahme 1. infolge des negativen Koeffizienten der hier sehr stark vertretenen Form B , 2. infolge der durch die Erwärmung beschleunigten Umwandlung $B \rightarrow A$. Je mehr sich das Verhältnis $B \rightarrow A$ zugunsten von A verschiebt, um so geringer werden beide Einflüsse, die Kurve flacht ab, bis sie, oberhalb einer gewissen Temperatur, aus den gleichen Gründen wie die vorhergehende, wieder stark abfällt.

Es ist nun auch mit den gemachten Annahmen leicht erklärlich, warum bei der Messung der Gleichgewichtskurve das Gleichgewicht sowohl bei abnehmender als auch bei zunehmender Temperatur scheinbar von oben erreicht wurde. Beim Abkühlen steigt die Leitfähigkeit infolge des Temperaturkoeffizienten, sie nimmt

dann wieder ab infolge der Umwandlung und des Phasenausgleiches. Beim Erwärmen überwiegt von vornherein die Umwandlung; die darauf folgende Leitfähigkeitsabnahme ist dem Phasenausgleich zuzuschreiben. Dabei zeigt sich, daß bei Temperaturen bis zu ca. 70° nur eine geringe Differenz zwischen der zuerst erwiesenen und der bei dauerndem Konstanthalten erreichten Leitfähigkeit ist. Je höher man mit der Temperatur kommt, um so größer wird diese Differenz, oberhalb 160° nimmt sie dann wieder ab, da hier bereits die Geschwindigkeit des Phasenausgleiches gegenüber der Umwandlungsgeschwindigkeit nicht unbedeutend ist.

Zur Frage der Lichtempfindlichkeit des Selens.

Nachdem so das sehr eigentümliche und komplizierte Verhalten der Leitfähigkeit des Selens eindeutig erforscht worden war, scheint der Weg geebnet zu sein, die Erklärung für die Lichtempfindlichkeit zu finden.

Als besonders wichtiger Hinweis erschien hierbei die Tatsache, daß BIDWELL¹ den großen Einfluß von Metallen auf die Lichtempfindlichkeit unzweifelhaft nachgewiesen hat, ja er nimmt sogar an, daß lediglich diese Metalle für die Empfindlichkeit verantwortlich zu machen sind. Nachdem nun gefunden worden ist, daß eben die gleichen Metalle die Umwandlung $\text{Se}_B \rightleftharpoons \text{Se}_A$ außerordentlich beschleunigen, und daß nur bei Gegenwart solcher Metalle bei gewöhnlichem Verfahren eine dem Gleichgewicht nahestehende Form erreicht wird, so war folgender Schluß wahrscheinlich: Am Lichte wird das Gleichgewicht $\text{Se}_A \rightleftharpoons \text{Se}_B$ zugunsten des letzteren verschoben. Wir müßten dann, je mehr wir uns dem Dunkelgleichgewicht genähert haben, um so größere Lichtempfindlichkeit finden und ferner müßten die katalysatorhaltigen Pastillen infolge ihrer größeren Umwandlungsgeschwindigkeit eine geringere „Trägheit“ und geringere „Ermüdung“ besitzen als die katalysatorfreien.

Eine Reihe von Vorversuchen sind nun in dieser Richtung bereits angestellt worden, haben jedoch bisher die Voraussetzungen nur teilweise bestätigt. Es scheint, daß auch hier noch auf eine Reihe Nebenvorgänge wird Rücksicht zu nehmen sein, wie z. B. auf die Erwärmung der Zellen durch Belichtung, und event. auf die

¹ *Phil. Mag.* 5 (1895), 233.

Diffusion der durch Belichtung umgewandelten Teilchen der Oberfläche nach den weiter rückwärts liegenden unbelichteten Teilen.

Die Versuche sollen in dieser Richtung eingehend fortgesetzt werden und hoffe ich darüber in Kürze berichten zu können.

Zusammenfassung.

1. Es wurde konstatiert, daß die Form A des schwarzen kristallinen Selens praktisch ein Nichtleiter ist, und daß die scheinbare Leitfähigkeit mit positivem Temperaturkoeffizienten geringen Mengen von SeO_2 zuzuschreiben ist.

2. Es gelang durch sorgfältiges Ausschließen von Sauerstoff und Feuchtigkeit bei der Reinigung und Darstellung der Selenpräparate die Form A praktisch nichtleitend zu erhalten.

3. Für die Änderung der Leitfähigkeit des SeO_2 im Se mit der Temperatur konnte eine Formel gefunden werden.

4. Es wurde festgestellt, daß die Einstellung des Gleichgewichtes $\text{Se}_A \rightleftharpoons \text{Se}_B$ durch geringe Mengen von Metallen, namentlich Silber, außerordentlich beschleunigt wird. 0.03 % Silber zeigten sich noch als sehr stark wirksam.

5. Es wurden die Erwärmungskurven vom Gleichgewicht verschieden weit entfernter Formen untersucht.

6. Es wurde die Kurve des erreichten Gleichgewichtes auf dem ganzen Gebiet mit Hilfe einer katalysatorhaltigen Pastille von beiden Seiten her gemessen und gefunden, daß sie ein Maximum bei ca. 100° besitzt.

7. Auf Grund theoretisch zulässiger Annahmen konnten die beobachteten Erscheinungen einwandfrei erklärt werden.

Die Arbeit ist ausgeführt im Physik.-Chem. Institut der Universität Leipzig.

Jena, Mineralogisch-geolog. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1906.

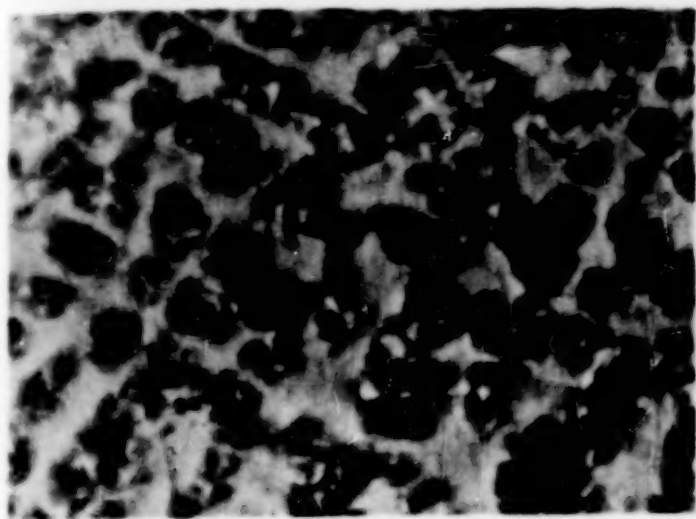


Fig. 1.
Mangan, 80fache Vergrößerung.



Fig. 2.
15 Gew.-Proz. Mn + 85 Gew.-Proz. Si,
450fache Vergrößerung.

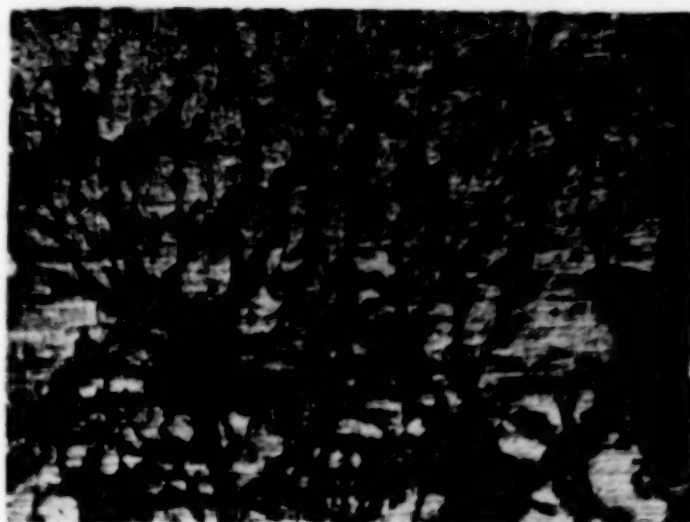


Fig. 3.
20 Gew.-Proz. Mn + 80 Gew.-Proz. Si,
80fache Vergrößerung.

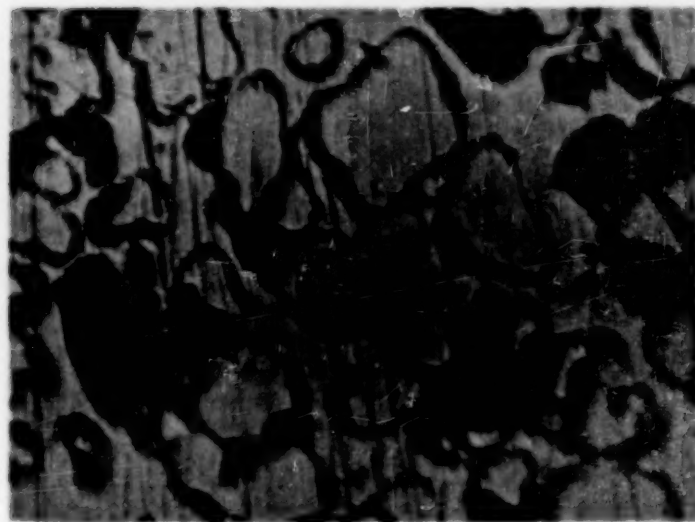


Fig. 4.
40 Gew.-Proz. Mn + 60 Gew.-Proz. Si,
80fache Vergrößerung.

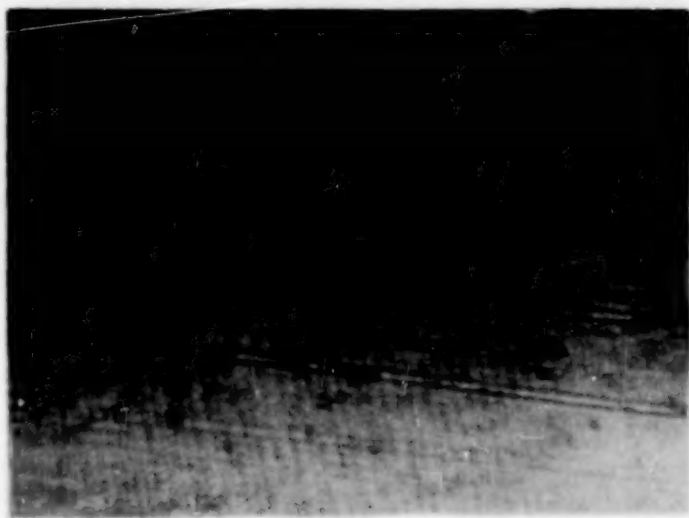


Fig. 5.
45 Gew.-Proz. Mn + 55 Gew.-Proz. Si,
450fache Vergrößerung.

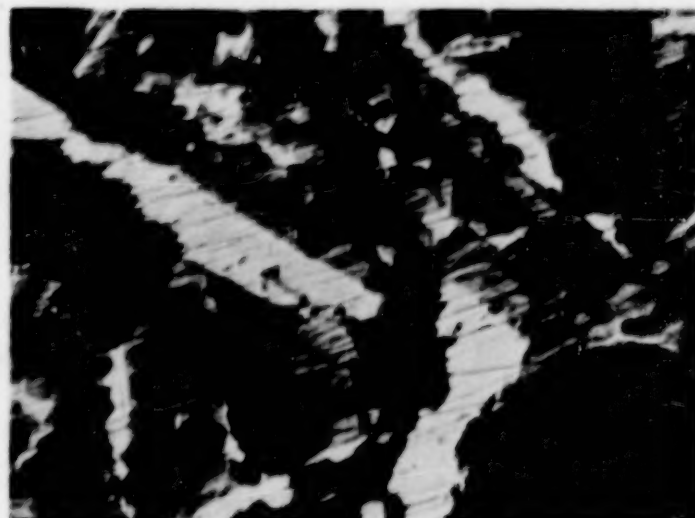


Fig. 6.
50 Gew.-Proz. Mn + 50 Gew.-Proz. Si,
80fache Vergrößerung.

Doerinckel.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.

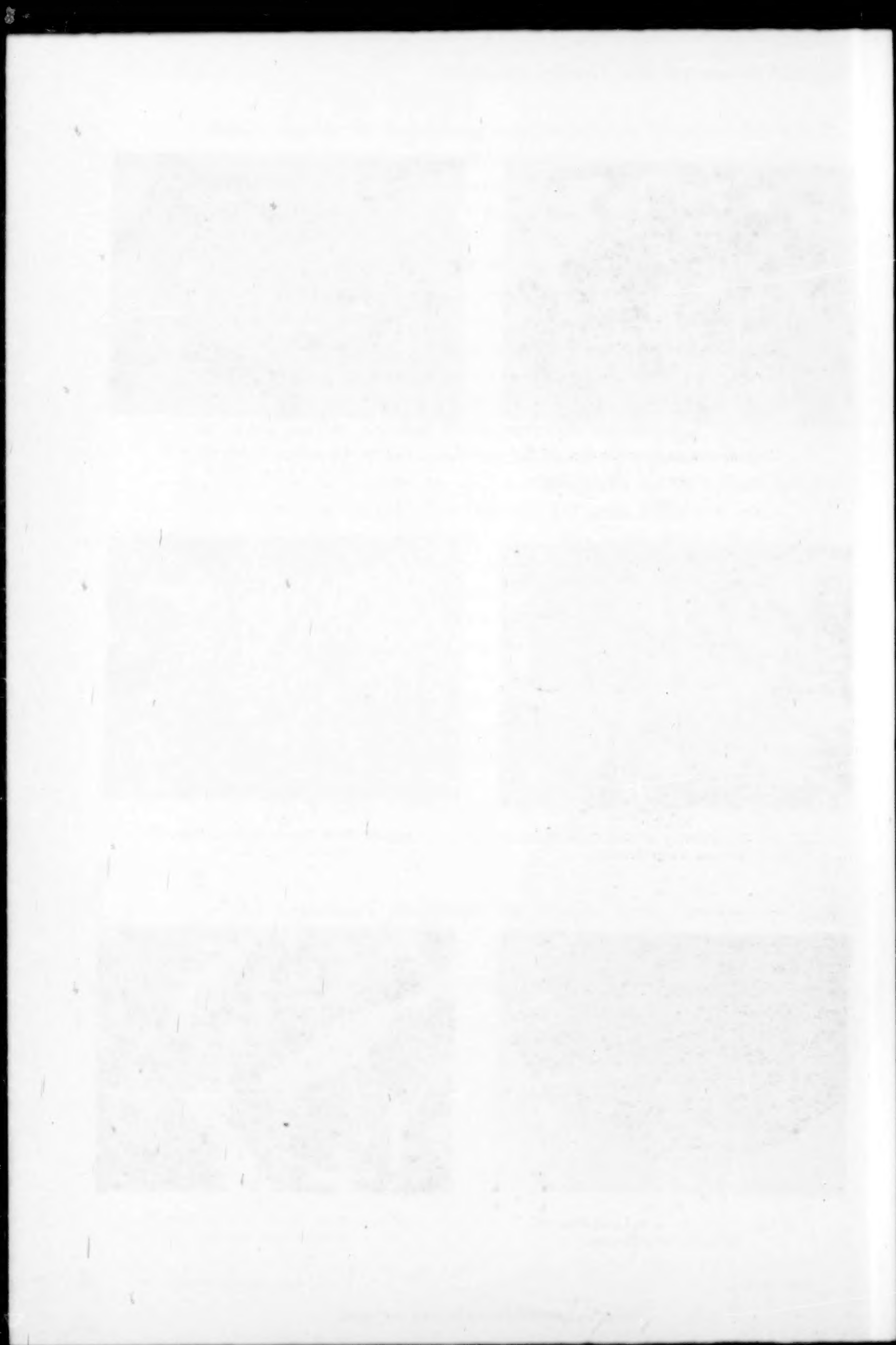




Fig. 1.
20% Sb, geätzt mit verd. HNO_3 .
30fache Vergrößerung.



Fig. 2.
35% Sb, geätzt mit verd. HNO_3 .
30fache Vergrößerung.



Fig. 3.
70% Sb, geätzt mit verd. HNO_3 .
30fache Vergrößerung.

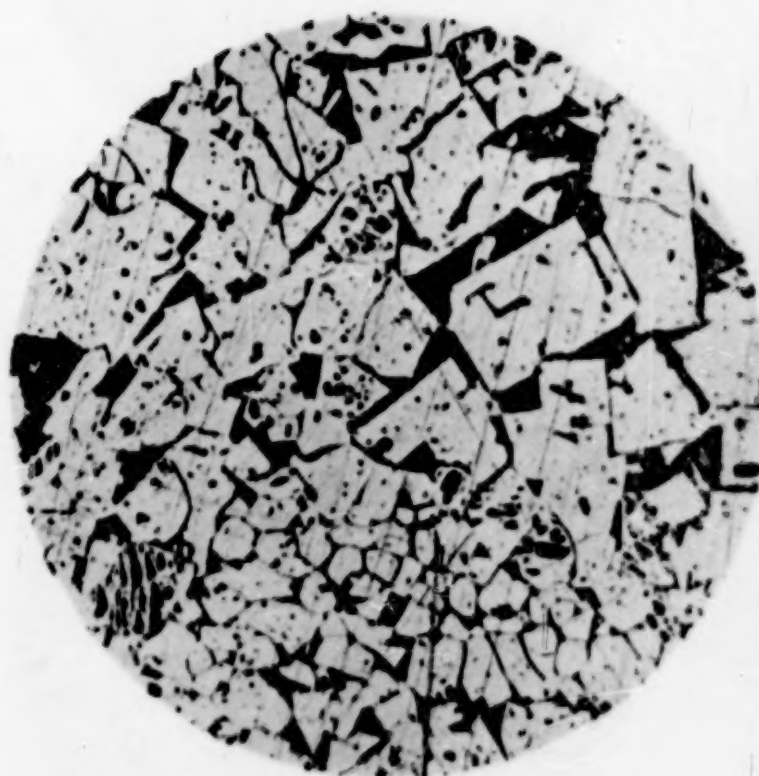


Fig. 4.
90% Sb, geätzt mit verd. HNO_3 .
30fache Vergrößerung.

Petrenko, Antimon-Silber-Legierungen.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.





Fig. 1. 30% Gold + 70% Wismut.
27fache Vergrößerung. Geätzt mit Königswasser.



Fig. 2. 15% Gold + 85% Wismut.
27fache Vergrößerung. Geätzt mit Königswasser.



Fig. 3. 80% Gold + 20% Antimon.
27fache Vergrößerung. Geätzt mit NaOH.



Fig. 4. 75% Gold + 25% Antimon.
70fache Vergrößerung. Geätzt mit NaOH.



Fig. 5. 60% Gold + 40% Antimon.
70fache Vergrößerung. Geätzt mit NaOH.



Fig. 6. 40% Gold + 60% Antimon.
22fache Vergrößerung. Geätzt mit Königswasser.

Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMELEN-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,
W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-Bern, W. GIBBS-
Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-
Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, K. KRAUT-
Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W.
MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-Paris,
L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 21. September 1906. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.50.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
Erich Müller und Fritz Spitzer, Über anodische Oxydbildung und Passivität. (15. Juli 1906.)	321
H. E. Boeke, Die Mischkristalle v. wasserfreiem Natrium-Sulfat, -Molybdat und -Wolframat. Mit 15 Figuren im Text. (3. Juli 1906.)	355
O. F. Tower, Die Löslichkeit von Stickoxyd und Luft in Schwefelsäure. (29. Juni 1906.)	382
Gregory Paul Baxter, Revision des Atomgewichtes vom Brom. (25. Aug. 1906.)	389
R. Abegg, Über die festen Polyjodide der Alkalien, ihre Stabilität und Existenzbedingungen bei 25°. Nach der Breslauer Dissertation von Anna Hamburger. Mit 3 Figuren im Text. (25. Juli 1906.)	403
Ludwig Ramberg, Über die Platosalze einiger schwefelhaltigen organischen Säuren. (31. Juli 1906.)	439
Robert Marc, Über das Verhalten des Selens gegen Licht und Temperatur. III. Mitteilung. Mit 5 Figuren im Text. (28. Juli 1906.)	446

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 50.

Dieses Heft ist ausgegeben am 21. September 1906.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 11. September 1906):

- A. Hileman, Die Bestimmung von Kieselflußsäure.
- R. Ashley, Dithionsäure und Dithionate.
- S. Moody, Hydrolyse von Eisen-, Chrom-, Zinn-, Kobalt-, Nickel- und Zinksalzen in Gegenwart von Jodiden und Jodaten.
- G. Baxter und F. Coffier, Revision des Atomgewichtes des Kobalts.
- R. Lorenz und W. Ruckstuhl, Kaliumbleichchloride.
- R. Ruer, Über die Legierungen des Palladiums und Kupfers.
- F. Haber und F. Fleischmann, Über die Knallgaskette I.
- F. Haber und G. Foster, Über die Knallgaskette II.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

*Prof. Dr. G. Tammann, Anorganisch-chemisches Institut
der Universität Göttingen*

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein gröfserer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aufsereuropäischen Ländern einlaufen, wird — sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist — in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1
zu schicken.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreissig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript oder auf der Korrektur zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Die Herren Autoren erhalten wie vom Text so auch von den Abbildungen Korrektur-Abzüge; ist keine Änderung vorgenommen, so ist deren Ausführung als korrekt anerkannt.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Hefen, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.
